

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR LE TITRE DE

INGÉNIEUR-DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

G. A. VASSILIEV

Ingénieur chimiste E. C. B.
Licencié ès Sciences

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'Étude du Cracking des Huiles de Résine.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

21 MAR 1941

Soutenu le - , devant la Commission d'examen.

Président : M. G. BRUHAT, Professeur

Examineurs { *G. DUPONT, Professeur*
C. PRÉVOST, Professeur

PARIS

JOUBE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1941

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR LE TITRE DE
INGÉNIEUR-DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

G. A. VASSILIEV

Ingénieur chimiste E. C. B.
Licencié ès Sciences

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'Étude du Cracking des Huiles de Résine.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

, devant la Commission d'examen.

Président : M. G. BRUHAT, Professeur

Examineurs { *G. DUPONT, Professeur*
C. PRÉVOST, Professeur

PARIS

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1941

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire . . . M. MOLLIARD.

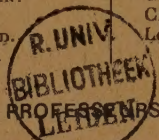
Doyen C. MAURAIN, *Professeur, Physique du Globe*.

*Professeurs honoraire*s

H. LEBESQUE.
Emile PICARD.
LÉON BRILLOUIN.
PÉCHARD.
FREUNDLER.
AUGER.
DANGEARD.
LESPIEAU.

VESSIOT.
PORTIER.
MOLLIARD.
LAPICQUE.
G. BERTRAND.
Ch. FABRY.
LÉON BERTRAND.

WINTREBERT.
DUBOSCQ.
BOHN.
RABAUD.
CAULLERY.
J. PERRIN.
CARTAN.



Emile BOREL. . . T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	CHRÉTIEN. . . .	Optique appliquée.
A. COTTON. . . . T	Recherches physiques.	LABROUSTE. . . .	Physique du Globe.
J. DRACH. . . . T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	PRENANT. . . . T	Anatomie et Histologie comparées.
Charles PÉREZ. . T	Zoologie.	VILLEY.	Mécanique physique et expérimentale.
M. GUICHARD. . T	Analyse et mesures chimiques.	COMBES. T	Physiologie végétale.
Paul MONTEL. . T	Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	GARNIER. T	Application de l'analyse à la géométrie.
L. BLARINGHEM. T	Botanique.	PÉRÈS.	Mécanique théorique des fluides.
G. JULIA. T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	HACKSPILL. . . . T	Chimie minérale.
C. MAUGUIN. . . T	Minéralogie.	TOUSSAINT. . . .	Technique Aéronautique.
A. DENJOY. . . . T	Géométrie supérieure.	M. CURIE.	Physique (P. C. B.).
L. LUTAUD. . . . T	Géographie physique et Géologie dynamique.	G. RIBAUD. . . . T	Hautes températures.
G. BRUHAT. . . . T	Physique théorique et Physique céleste.	CHAZY. T	Mécanique rationnelle.
E. DARMOIS. . . T	Enseignement de Physique.	GAULT.	Chimie (P. C. B.).
A. DEBIERNE. . . T	Physique générale et Radioactivité.	CROZE.	Recherches physiques.
A. DUFOUR. . . . T	Physique (P. C. B.).	DUPONT. T	Théories chimiques.
L. DUNOYER. . . .	Optique appliquée.	LANQUINE. . . . T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
A. GUILLIERMOND T	Botanique.	VALIRON.	Mathématiques générales.
M. JAVILLIER. . . T	Chimie biologique.	BARRABÉ.	Géologie structurale et géologie appliquée.
Henri VILLAT. . . T	Mécanique des fluides et applications.	MILLOT.	Biologie animale (P. C. B.).
Ch. JACOB. . . . T	Géologie.	F. FERRIN.	Théories physiques.
P. PASCAL. . . . T	Chimie générale.	VAVON.	Chimie organique.
M. FRÉCHET. . . . T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	G. DARMOIS. . .	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
E. ESCLANGON. . . T	Astronomie.	CHATTON. T	Biologie maritime.
M ^{me} RAMANT-LUCAS. T	Chimie organique.	AUBEL.	Chimie biologique.
H. BÉGHIN. . . . T	Mécanique physique et expérimentale.	J. BOURCART. . .	Géographie physique et Géologie dynamique.
FOCH. T	Mécanique expérimentale des fluides.	M ^{me} JOLIOT-CURIE.	Physique générale et Radioactivité.
PAUTHENIER. . . .	Physique (P. C. B.).	PLANTEFOL. . . .	Biologie végétale (P. C. B.).
De BROGLIE. . . . T	Théories physiques.	CABANNES. . . .	Enseignement de Physique
		GRASSÉ.	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
		PRÉVOST.	Chimie (P. C. B.).
		BOULIGAND. . . .	Mathématiques.
		CHAUDRON. . . .	Chimie (P. C. B.).

Secrétaire A. PACAUD.

Secrétaire honoraire . . . D. TOMBECK.

A LA MÉMOIRE
DE MA GRANDE SOEUR DISPARUE
HÉLÈNE



A MES
PARENTS ADOPTIFS

En témoignage d'affection et de profonde gratitude pour l'aide morale et matérielle qu'ils m'ont toujours prodigué.

A MES PARENTS

A MON MAÎTRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR G. DUPONT

Officier de la Légion d'honneur

Respectueux hommage de reconnaissance.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU CRACKING DES HUILES DE RÉSINE

INTRODUCTION

On sait que la pyrolyse de pinène conduit à des carbures aromatiques (1). On pouvait espérer que la colophane ou l'huile de résine, par suite de leur parenté avec le pinène, se comporteraient de la même façon et conduiraient ainsi par cracking :

- 1^o à des carbures aromatiques ;
- 2^o à des carbures hydroaromatiques, utilisables comme carburants.

En ce qui concerne la préparation de carbures aromatiques, à partir des produits résineux, Gardner signale cette possibilité dans un brevet intitulé : « procédé d'aromatisation de la gemme et de ses composants ». Le premier exemple, donné par lui, consiste en un cracking préalable de la colophane (décarboxylation) avec un carbure métallique, suivi d'un second cracking de produits ainsi obtenus sur le chlorure d'aluminium. L'auteur indique

(1) Tilden, *J. Chem. Sc.*, 1884, p. 410.

Schultze, *Ber.*, 1877, 10, 114.

A. Mailhe, *Journal des asines à gaz*, numéro du 20-1-1929.

qu'il a pu obtenir un rendement de 75 % en carbures aromatiques, mais nos essais ne semblent pas du tout confirmer ce résultat.

Dans le deuxième exemple, de l'auteur, la colophane est décarboxylée puis l'huile obtenue est soumise au cracking déshydrogénant sur du cuivre ; il est ainsi possible d'obtenir des carbures aromatiques. Cette partie du brevet amène au travail de Brodschi (p. 21, 2) qui a étudié le cracking sur cuivre de la colophane et de l'huile de résine et a obtenu ainsi, à partir de la colophane, 22,5 % d'essence légère contenant 55 % de carbures aromatiques.

Cette voie conduit donc bien à des carbures aromatiques mais avec un rendement très inférieur à celui signalé par Gardner.

Dans nos recherches nous avons repris la méthode de cracking sur le chlorure d'aluminium.

Nous nous sommes attachés à résoudre les questions suivantes :

- 1^o Composition exacte des produits de cracking obtenus par l'action de chlorure d'aluminium sur les huiles de résine ;
- 2^o Influence sur cette composition de la façon dont est préparée l'huile de résine ;
- 3^o Enfin nous avons cherché à préciser les meilleures conditions à réaliser en vue de ce traitement.

Notre travail est divisé en trois parties.

Dans la première partie nous avons résumé les généralités sur le cracking en présence de chlorure d'aluminium et la bibliographie concernant le cracking des produits résineux, sans chlorure d'aluminium et en sa présence.

La deuxième partie est consacrée à la préparation des huiles de résine ; elle comporte un bref aperçu sur les constituants de la colophane et des huiles de résine ; les

résultats de notre étude de la décarboxylation de la colophane en présence de chlorure de zinc ; enfin l'hydrogénation des huiles ainsi obtenues.

Dans la troisième partie nous avons exposé nos résultats concernant le cracking des huiles de résine en présence de chlorure d'aluminium, ainsi que *l'étude des hydrocarbures* obtenus.

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure. Il m'a été possible de le conduire à terme par les conseils éclairés et les incessants encouragements de mon Maître, Monsieur le Professeur Georges Dupont, directeur des laboratoires, qui voudra bien me permettre de lui exprimer publiquement mes sentiments de respectueuse reconnaissance.

Je remercie également Monsieur R. Dulou pour ses conseils.

Cette étude m'a été facilitée par les recherches que nous avons effectuées pour le compte du « Service des Poudres » auquel j'exprime mes vifs remerciements.

PREMIÈRE PARTIE

Généralités et Historique.

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS SUR LE CRACKING

Le phénomène de cracking consiste en une dégradation moléculaire, sous l'action de la chaleur, conduisant à la transformation de produits lourds en produits de poids moléculaires moindres.

Le cracking, utilisé particulièrement dans l'industrie pétrolifère, a été également appliqué à la production d'hydrocarbures à partir de matières organiques diverses ; huiles de schiste bitumineux, goudrons, déchets de caoutchouc, essence de térébenthine (1), colophane, huiles végétales, etc.

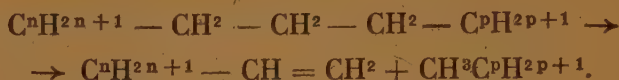
A l'heure actuelle, on peut diviser en deux groupes les méthodes de cracking :

- 1^o cracking simple ;
- 2^o cracking catalytique.

1^o Cracking simple.

Dans cette méthode, la scission des hydrocarbures lourds en hydrocarbures légers est réalisée sous la seule action

de la chaleur. C'est jusqu'à présent la méthode la plus répandue, on sait qu'elle est génératrice de corps non saturés, la réaction pouvant schématiquement s'écrire, du moins dans sa première phase :



2° Cracking catalytique.

Cette méthode comporte l'effet simultané d'une haute température et d'un catalyseur sur les produits à craquer. Elle a en vue, soit l'hydrogénation immédiate des molécules non saturées produites par le cracking, soit l'obtention de produits particuliers que ne fournirait pas le cracking simple.

a) Cracking hydrogénant.

Ce cracking se pratique en présence d'hydrogène et de catalyseurs convenables et a pour but d'éviter la formation de résines ou de goudrons, provenant de la polymérisation des corps non saturés fournis par le cracking.

b) Cracking catalytique proprement dit.

Par le choix d'un catalyseur convenable on peut orienter dans le sens désiré la réaction de cracking. Cette méthode est largement utilisée aujourd'hui pour l'obtention d'essences à haut chiffre d'octane.

Nous étudierons ici, comme catalyseur, le chlorure d'aluminium dont nous avons utilisé, dans ce travail, l'action très énergique sur les huiles de résine.

Friedel et Crafts remarquèrent que le chlorure d'aluminium agit seul, en l'absence de composés halogénés, sur les hydrocarbures aromatiques en les transformant en

homologues inférieurs par perte de leurs chaînes latérales. Il y a donc là un cracking net depuis longtemps signalé.

Cette méthode a été appliquée, il y a déjà quelques années, à la série aliphatique de divers côtés, notamment en Allemagne et aux Etats-Unis.

Des différences intéressantes existent entre le cracking simple et le cracking au chlorure d'aluminium; les températures employées sont ici beaucoup plus basses et dans certains cas elles sont comprises entre 65° et 100° (1).

Une autre différence réside dans les produits obtenus: il n'y a pas ici de production d'hydrogène et les essences ainsi obtenues ne ressemblent nullement aux essences de cracking simple; elles sont, nous le verrons, surtout constituées par des carbures hydroaromatiques.

L'effet sur les molécules organiques du chlorure d'aluminium est complexe, il résulte de l'ensemble des réactions suivantes.

a) Réactions de scission.

L'hexaméthylbenzène est converti successivement en durène, puis en xylènes. Cette observation fut appliquée par plusieurs auteurs à la transformation des hydrocarbures aromatiques en leurs homologues inférieurs.

L'éthylbenzène a été transformé en benzène.

Par ébullition avec 2 à 4 % de chlorure d'aluminium, au bout de deux heures, il se forme, avec le xylène, 12 % de toluène et de benzène. Mais ce dédoublement est accompagné de la formation d'hydrocarbures supérieurs.

L'éthylbenzène, par exemple, fournit un mélange à peu près équimoléculaire de benzène et de diéthylbenzène:

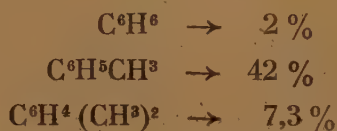


1. Gulf Refining Comp. *D. R. P.*, 391, 379; *Frdl.* 14, 84 et *D. R. P.*, 394, 443; *Akt.-Ges. f. Petroleum Ind. D. R. P.*, 411, 228.

On arrive aussi à des triéthylbenzènes :



Le chlorure d'aluminium est donc un « mobilisateur » des chaînes latérales des carbures benzéniques ; il provoque des échanges de telles chaînes entre plusieurs molécules, l'une se simplifie, tandis que l'autre se complique par gain d'une chaîne latérale. Schorger (1), par exemple, en chauffant le cymène avec le 1/3 de son poids de chlorure d'aluminium a obtenu :



accompagnés de méthyl-diisopropylbenzène et de diisopropyle.

A. Mailhe (2) étudia l'action de chlorure d'aluminium sur le méthyléthylbenzène méta, en soumettant 100 g. de ce carbure à l'action de 10 g. de AlCl_3 pendant 8 h. Il a pu identifier les produits de la réaction : benzène, toluène, métaxylène accompagné d'une petite quantité d'éthylbenzène. Les dernières fractions contenaient des carbures plus compliqués que le produit de départ.

b) Réactions de transpositions.

Différents hydrocarbures dérivés du cyclohexane, traités par AlCl_3 (sa quantité varie entre 25 et 30 %), donnent, par transposition, les composés méthylés correspondants (3). Par exemple, l'éthyl, le propyl, et le butyl-

1. Schorger, *J. Am. Chem. Soc.*, 1917, 39, 2673.

2. A. Mailhe, *Chim. et Ind.*, 1922, p. 93.

3. R. Stratford, Action de AlCl_3 sur les hydrocarbures hexahydroaromatiques et aliphatiques saturés. *Ann. Off. Nat. Comb. liq.*, 1929, p. 317 et suivantes.

cyclohexanes donnent respectivement le diméthyl-, le triméthyl-, et le tétraméthyl-cyclohexanes.

Le méta diéthyl-cyclohexane donne les mêmes carbures saturés que les produits butylés. De préférence les radicaux méthyl- se transposent en méta, par exemple l'ortho et para diméthyls- et l'éthyl-cyclohexanes donnent le méta diméthyl-cyclohexane, tandis que le propyl-cyclohexane se transpose en triméthylcyclohexane 1,3,5.

La coupure des chaînes est une réaction secondaire, elle augmente avec la longueur de la chaîne, et donne le gaz correspondant à la chaîne latérale et un produit non saturé qui se polymérise.

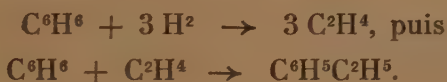
Avec le diéthylcyclohexane, les deux radicaux se soudent pour donner du butane et du diméthyl-cyclohexane.

Aschan (1) a montré que le cyclohexane, en présence de AlCl_3 , donne le méthylcyclopentane.

**c) Réactions de déshydrogénations
(ou de doublement avec départ d'Hydrogène).**

Deux molécules de benzène donnent une molécule de diphenyle. V. N. Ipatieff et V. I. Komarowsky (2) ont constaté que le benzène chauffé à 125° à l'autoclave, avec AlCl_3 et HCl sec, donne 84 % de diphenyle et 2 % d'éthylbenzène.

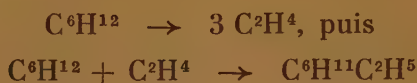
Les auteurs expliquent la présence de l'éthylbenzène de la façon suivante : une partie de benzène est craquée et se transforme en C^2H^4 sous l'action de l'hydrogène provenant de la formation du diphenyle :



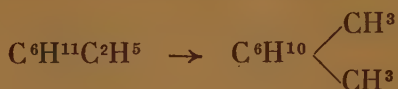
1. Aschan, *Liebigs Ann.*, 1902, 35, 324,

2. V. N. Ipatieff et V. I. Komarowsky, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, p. 1926 et 1935, p. 1723.

Le cyclohexane dans les mêmes conditions que le benzène donne :



qui s'isomérise en méta diméthyl-cyclohexane :



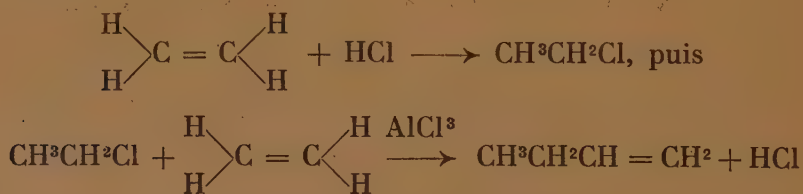
Les produits de la réaction sont : le méthylcyclopentane, le méta diméthylcyclohexane et le dicyclohexyle. Dans les gaz on trouve des carbures forméniques, en particulier : l'isobutane.

A partir de naphtalène on obtient le 2,2¹-dinaphtyle (1).

d) Réactions de polymérisations.

V. N. Ipatieff et A. V. Grosse (2) en étudiant la polymérisation de l'éthylène, en présence de AlCl_3 et HCl sec, ont obtenu des hydrocarbures légers et lourds.

Le mécanisme de la formation des oléfines à partir de l'éthylène consiste dans une addition de l'acide chlorhydrique sur ce dernier :



Le produit intermédiaire, $\text{CH}^3\text{CH}^2\text{Cl}$, agit sur l'éthylène

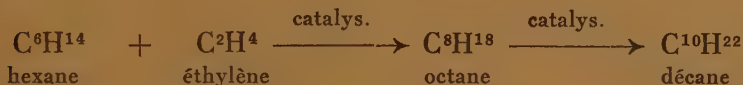
1. Friedel et Crafts, *Bull. Soc. Chem.*, 1883 (2), 39, 306 ; *C. R.*, 1885, 100, 694 ; Homer, *J. Chem. Soc.*, 1907, 91, 1103 ; *Chem. Ztg.*, 1507, 11, 600, Neritzescu et Ionescu, *Ann.*, 1931, 491, 189.

2. Ipatieff et Grosse, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, p. 915.

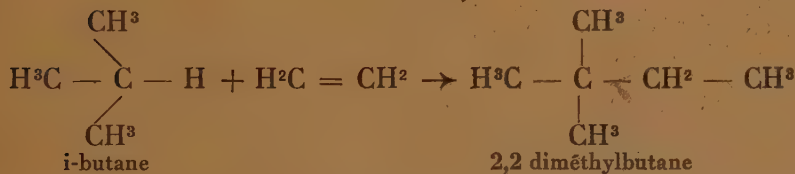
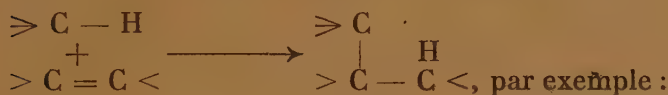
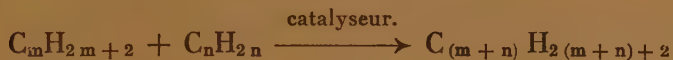
en présence de AlCl_3 ; l'acide chlorhydrique régénéré entre de nouveau dans la réaction.

e) Réactions de condensations.

V. N. Ipatieff et ses collaborateurs (1) en faisant agir l'éthylène, en présence de AlCl_3 comme catalyseur, sur les carbures saturés ont obtenu des produits d'addition, ainsi :



La réaction générale (2) consiste dans une addition des oléfines aux paraffines, suivant l'équation :



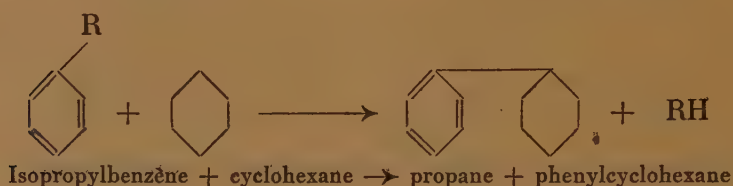
Remarquons que cette réaction est exactement l'inverse de la réaction de cracking simple.

f) Réactions particulières.

V. N. Ipatieff et H. Pines (3) par action de chlorure d'aluminium sur le mélange de cyclohexane et un carbure

1. V. N. Ipatieff et ses collaborateurs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, 1, 913.
2. V. N. Ipatieff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, 2, 1616.
3. V. N. Ipatieff et H. Pines, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, 1, 56.

benzénique substitué constatent le départ du radical de la chaîne et soudure de deux noyaux. Ainsi, par exemple :



La réaction se fait en présence de HCl sec.

Le produit liquide distillé contenait surtout du benzène (13,5 %), du cyclohexane et du cyclopentane, du diisopropylbenzène, du triisopropylbenzène, du phénylcyclohexane, du phénylméthylcyclopentane et de l'isopropylcyclohexylbenzène.

CHAPITRE II.

BIBLIOGRAPHIE

a) Cracking des produits résineux en absence de chlorure d'aluminium.

On trouve dans la littérature quelques travaux sur le cracking direct de la colophane et de l'huile de résine.

T. Tsukamoto (1) a fait le cracking de la colophane en présence de charbon actif ou de terre à foulon. Il obtint surtout des produits huileux contenant : de l'anthracène, du phénanthrène et du rétène et des gaz riches en H^2 , CH^4 et C^3H^6 .

La Lande (2) étudia la pyrolyse de l'acide abiétique en le chauffant de 1 à 15 h. entre 175° et 385° . Le mécanisme de la réaction est déduit des déterminations de CO , CO^2 et H^2O . Aux températures les plus basses la formation d'anhydride est, d'après l'auteur, prédominante.

Il existe également quelques brevets relatifs au cracking de la colophane, par exemple :

J. M. A. Chevalier, P. Bourcet et H. Regnault (3) ont fait le cracking de la colophane en la distillant en présence d'un triacide, ils ont obtenu 48 % d'hydrocarbures légers, pouvant servir comme carburant ou comme succédané de l'essence de térébenthine.

1. T. Tsukamoto, *Chem. Abstracts*, 1929, 23, 2982.

2. La Lande W. A. Jr, *Ind. Eng. Chem.*, 1934, 26, 678.

3. Br. Fran., n° 552038 du 16-1-1923.

H. G. Hjerpsted (1) transforme la résine en produits légers, par distillation de sels chaux de la colophane. Les produits cétoniques (2) obtenus sont hydrogénés sous pression en présence de catalyseurs.

On obtient ainsi des fractions légères pouvant servir comme carburant et des fractions lourdes servant comme diluants des laques.

G. Egloff et H. P. Benner (2) décrivent un procédé de cracking de la colophane en présence de 10 % d'eau. L'opération s'effectue dans une chambre métallique sous pression et à une température de 490°.

On obtient ainsi un liquide qui commence à bouillir vers 47°, dont 90 % passent avant 370° et possédant des propriétés siccatives.

C. Newbery (3) volatilise la colophane et dirige ses vapeurs à travers un faisceau tubulaire chauffé à 500°-600°, ou sur une masse catalytique (Al métallique). Il obtient des carbures légers passant entre 25° et 190° dans le premier cas et entre 50° et 250° dans le deuxième cas.

Le brevet Gardner (4) décrit un procédé d'aromatisation de la gemme et de ses composants. Ce procédé consiste à transformer les produits résineux en hydrocarbures, pour la majeure partie aromatiques par distillation en présence de corps capables d'en réaliser la désoxygénation et la déshydrogénation soit simultanément, comme cela se produit avec un siliciure ou un carbure métallique de Ca, soit successivement ainsi quand on emploie comme catalyseur d'abord la chaux ou la baryte (désoxygénation), puis H²SO⁴ concentré (déshydrogénation). « L'auteur signale que, dans le premier cas, il a pu obtenir 75 % de carbures

1. Br. Fran., n° 618740 du 10-7-1926.

2. U. S. P., n° 1783230 du 2-12-1930.

3. U. S. P., n° 1902073 du 21-3-1933.

4. Br. Fr., n° 382207 déposé le 14-3-1936 ; H. Lavoisier (Invention Gardner), Br. Fr., n° 799439 du 4-4-1936.

aromatiques (P) et, dans le second cas 68 % de cymène(P) et 12 % d'huile de graissage. »

G. Kramer et A. Spilker (1), en craquant une huile de résine, distillant entre 330° et 355°, à une température de 450° et sous pression de 25 kg. sans catalyseur ont obtenu :

16 % de produits gazeux (par rapport à l'huile) (contenant uniquement du CH⁴ et un peu d'éthyléniques).

20 % de produits liquides, distillant entre 80° et 240° et ayant une composition analogue à celle de l'essence vive.

10 % de distillat se solidifiant à la température ordinaire (constitué par le phénanthrène et méthylphénanthrène).

28 % de coke.

Tout récemment Brodschi (2) a fait le cracking de la colophane à 600° en utilisant le cuivre réduit comme catalyseur et a trouvé les résultats suivants, pour trois passages au total :

Produit gazeux.....	39,1 % de la colophane
Eau.....	0,7 %
Fraction 30°-200°.....	22,4 %
— > 200°.....	21 %
Brai.....	9 %
Charbon et pertes.....	7,8 %

La fraction 30°-200° est constituée uniquement d'hydrocarbures aromatiques et éthyléniques ; voici ses résultats :

Hydrocarbures aromatiques.....	55 %
— éthyléniques.....	43,4 %
— saturés.....	1 %

Il a pu identifier les hydrocarbures aromatiques sui-

1. G. Kramer et A. Spilker, *Ber.*, 1900, 33, 2267.

2. J. Brodschi, *Contribution à l'étude de cracking de la colophane*. Thèse Bordeaux 1938.

vants : benzène, toluène, xylènes, cumène, pseudocumène et p. cymène.

Quant aux corps non saturés, ce sont des carbures hydroaromatiques principalement des dihydroaromatiques.

La fraction bouillant au-dessus de 200° contient surtout des hydrocarbures solides : naphtalène, phénanthrène, anthracène et rétène.

Le même auteur a fait également le cracking de l'huile blonde de commerce, dans les mêmes conditions que celui de la colophane. Voici les résultats qu'il a obtenu, pour deux passages au total à 450° :

Produits gazeux.....	27 % de l'huile initiale		
Fraction 30° — 200°.....	11,2 %	»	»
» < 200°.....	38 %	»	»
Coke, environ.....	15 %	»	»
Charbon et pertes.....	8,8 %	»	»

Les gaz contiennent du méthane, de l'hydrogène, de l'éthane, des carbures éthyléniques et de l'oxyde de carbone en petite quantité.

b) Cracking de produits résineux en présence de $AlCl_3$.

En ce qui concerne l'action du chlorure d'aluminium sur le cracking des produits résineux il y a peu d'indications dans la littérature. W. Steinkoff et M. Freund (1) en craquant l'essence de thérébenthine en présence de chlorure d'aluminium, ont obtenu :

- 1° des produits gazeux ;
- 2° des produits liquides qui, distillés, donnaient des fractions passant entre 20° et 250°.

Les auteurs n'indiquent pas leur nature.

1. W. Steinkoff et M. Freund, *Ber.*, 1914, 47, p.41 et suivantes.

N. D. Zélinisky et ses collaborateurs ont soumis à l'action de chlorure d'aluminium (1) une résine végétale et ont obtenu des produits rappelant les pétroles. Ils ont fait également le cracking de l'acide abiétique en présence de 20 % de AlCl_3 et ont obtenu 72,7 % de produits liquides.

La proportion des produits légers, passant entre 95° et 250° , était de 8,2 % de la colophane. Les auteurs constatent la présence de carbures aromatiques dans le mélange sans toutefois préciser leur nature, ni leur proportions.

Leur travail a eu surtout pour but de rechercher si les produits de cracking ont une action sur la lumière polarisée.

1. N. D. Zélinisky et ses collaborateurs, *Ber.*, 1927, 60, 1793 ; 1929, 62, 2202 ; 1931, 64, 2130.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE I.

LES HUILES DE RÉSINE

1. Les constituants des colophanes.

Les colophanes sont les produits de la transformation, par la chaleur, des acides résiniques primaires, constituants solides de la gemme. Au point de vue chimique, ces constituants sont des acides polyterpéniques (92 à 95 %) de formule commune $C^{20} H^{30} O^2$ plus ou moins souillés de résènes et de produits d'oxydations (5 à 8 %).

Le nombre d'isomères est assez grand, mais ils se transforment presque tous, par isomérisation, sous l'action de la chaleur, en un même acide : l'acide abiétique (1).

La gemme du pin maritime, par exemple, contient au moins quatre acides primaires isomères en $C^{20} H^{30} O^2$, appelés acides α et β pimariques et acides α et β sapi-niques.

Les trois derniers, qui sont les plus abondants et se trouvent en partie à l'état cristallisé dans la gemme initiale, subissent, sous l'action de la chaleur et des acides

1. G. Dupont, Les constituants acides des résines des conifères, *Bul. Soc. Chim.*, 1924, t. 35, p. 1209.

minéraux, deux isomérisations successives qui les transforment finalement en acide abiétique.

Leurs proportions, dans la colophane, varient suivant le temps de chauffe.

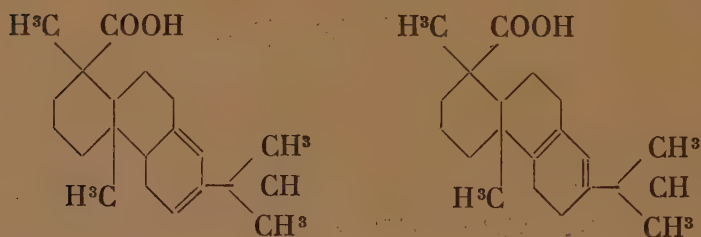
L'acide abiétique cristallise lorsqu'il est pur, mais il est isomorphe des stades intermédiaires : les acides pimari-biétiques et sapiniques.

L'état vitreux de la colophane est ainsi dû au fait qu'elle est un mélange complexe de quatre acides isomorphes.

L'acide abiétique se transforme, par déshydratation, lorsqu'on le distille avec du soufre et de la poudre de fer, en rétène, carbure en $C^{18}H^{18}$ qui est le 1 méthyl-7-isopropylphénantrène. Par conséquent l'acide abiétique doit avoir le même squelette hydrophénanthréinique (1).

Ruzicka et ses collaborateurs (2) ont montré que l'acide abiétique possède deux doubles liaisons conjuguées, en se basant principalement sur les propriétés de la combinaison que donne cet acide avec l'anhydride maléique.

D'après les récents travaux, Ruzicka (3) attribue à l'acide abiétique l'une des deux formules suivantes :



1. Li Man Choung, *Bull. Int. Pin.*, 1929, p. 159 ; Bamberger et Hooker, *Ann.*, 1885, t. 229, p. 102 ; Forther, *Monatsh.*, 1904, t. 25, p. 425 ; Lux, *id.*, 1908, t. 29, p. 763 ; Bucher, *J. Am. Chem. Soc.*, 1910, t. 32, p. 374.

2. Ruzicka et ses collaborateurs, *Helv. Acta*, 1932, p. 1289 ; 1933, p. 169 ; 1937, p. 1542.

3. Ruzicka et ses collaborateurs, *Helv Acta*, 1938, p. 1542.

II. — Généralités sur les huiles de résine.

La colophane donne par pyrolyse (vers 300°) l'huile de résine, dont la composition est variable suivant le mode de sa préparation.

Easterfield et Bagley (1) ont obtenu, par distillation de l'acide abiétique sur de la poudre de fer, un carbure de formule $C^{19}H^{30}$ qu'ils ont nommé abiétène. La réaction type peut s'écrire :



La décomposition et la distillation sont obtenues sous 15-25 mm. à une température de 215°-230°.

L'abiétène ainsi obtenu bout à 247°-250° sous 82 mm.

$$d^{18^\circ} = 0,9728 \quad n^{18^\circ} = 1,5340$$

Ce carbure est un des constituants de l'huile de résine.

L'abiétène, l'huile de résine (p. 26 ; 1), ainsi que, comme nous avons vu, l'acide abiétique, se transforment en rétène sous l'action déshydratante du soufre. Par conséquent, ces trois corps ont une analogie de structure.

Décarboxylation de la colophane par simple action de la chaleur.

Historique. — L'industrie des huiles de résine, d'origine landaise, date depuis 1822. Etienne Dive (2) observa que la distillation sèche de la colophane fournit :

1. Easterfield et Bagley, *J. Chem. Soc.*, 1904, 1238 ; *Mon. Scient.*, 1906, p. 357.

2. M. Vezex et G. Dupont, *Résines et Térébenthines*. Baillière, 1924, p. 461 et suivantes.

- a) de l'eau acide ;
- b) de l'essence vive ;
- c) de l'huile de résine.

La pratique de la distillation était fort simple : on chauffait de la colophane dans de grandes chaudières métalliques, en lui ajoutant souvent 2 % de chaux.

Aujourd'hui, le principe reste le même mais la pratique distillatoire et les appareils ont été améliorés.

Les gaz dégagés pendant la distillation sèche ont été peu étudiés.

Schild (1) a constaté dans le mélange gazeux, recueilli dans une distillation industrielle, la présence du CO^2 , de CO , de C^2H^4 , de C^4H^8 et du CH^4 dans les proportions suivantes :

CO^2	5 volumes
CO	4 —
Autres gaz.....	1 —

Tichborne (2) constata aussi la présence de C^2H^4 , de C^4H^8 et du CH^4 . Ensuite, Kelbe (2) confirma la présence des gaz cités, auxquels il adjoint l'acétylène existant en petite quantité dans le mélange gazeux.

Les gaz ont été utilisés, d'ailleurs, comme combustibles et leur préparation a fait l'objet de nombreux brevets.

Composition des huiles de résine.

L'étude des huiles de résine a été faite, d'une façon approfondie, par Renard (3).

a) *Eau acide*. — Cette eau contient des acides volatils, principalement : l'acide acétique et, en petite quantité, ses

1. Schild, *Ann.*, 1860, t. 115, p. 99.

2. Tichborne, *Chemical News*, 1869, t. 20, p. 38.

3. Renard, *Ann. de Ch. et Phys.*, 1884, t. 1, p. 223.

homologues supérieurs, ainsi que des petites quantités d'alcool méthylique.

b) *Essence vive*. — L'essence vive contient :

- 1° les acides volatils ;
- 2° les aldéhydes (isobutyrique, valérianique et autres) ;
- 3° les carbures (fraction la plus importante).

Ces hydrocarbures sont les suivants :

1° Carbures benzéniques : C^nH^{2n-6} .

Toluène, Xylènes, Cumène, Cymène, un homologue de cymène de formule $C^{11}H^{16}$.

2° Carbures dihydrobenzéniques : C^nH^{2n-4} .

Deux terpènes correspondant l'un et l'autre à la formule $C^{10}H^{16}$.

3° Carbures tétrahydrobenzéniques : C^nH^{2n-2} .

Méthyl, diméthyl et isopropyl-cyclohexènes.

4° Les polymères des carbures tétrahydrobenzéniques : $(C^nH^{2n-2})^2$.

Ce sont les deux dioctènes de formule $C^{16}H^{28}$.

5° Carbures hexahydrobenzéniques : C^nH^{2n} .

Hexahydrotoluène, hexahydraxylènes, hexahydrocumène, hexahydrocymène.

6° Carbures éthyléniques de la série grasse : C^nH^{2n} .

Amylène, hexylène.

7° Carbures saturés de la série grasse : C^nH^{2n+2} .

Pentane et hexane.

c) *Huile de résine*. — Les huiles de résine, dont la composition encore discutée varie suivant leur préparation, sont constituées par les hydrocarbures de la famille du

rétène : l'abiétène — $C^{19}H^{30}$ dans le cas d'une simple décarboxylation et des hydrures de rétène.

L'abiétène et l'octohydrorétène (1) constituent la fraction principale de toutes les huiles de résine, mais leur proportion varie d'une huile à l'autre suivant le procédé de préparation.

Préparation industrielle des huiles de résine.

La pyrolyse de la colophane est utilisée industriellement pour préparer les huiles (p. 27 ; 2) ; elle se fait dans de grandes cornues en fonte où la colophane est chauffée à 350° . Il se dégage un mélange gazeux (CO^2 , CO , CH^4) qui entraîne les vapeurs de l'huile formée vers les condenseurs. La réaction de décomposition peut être représentée, en gros, par l'équation :



Mais en général, à côté de l'octohydrorétène, constituant le plus important des huiles, se forment d'une part, nous l'avons dit, de l'abiétène et d'autre part par déshydrogénation ou cracking d'autres produits. Enfin des acides résiniques passent, plus ou moins abondamment, avec les produits distillés.

Les propriétés des huiles varient assez fortement avec les conditions de distillation ; une distillation rapide conduit à l'huile forte, épaisse, riche en acides résiniques (2) ; une distillation lente donne des huiles plus claires et plus fluides. Une distillation faite en présence de soude, donne des huiles demi-neutres ou neutres, claires et fluides.

Suivant les traitements qu'elles ont subis leur couleur varie du jaune clair au jaune verdâtre (p. 27 ; 2). Leur den-

1. *Act. Ges. f. Chem. Ind. D. R. P.* 26746.

2. Chenevriér, *Mon. Sc.*, 1890, p. 685.

sité est comprise en général, entre 0,982 et 0,988 à 15°.

Dans une opération industrielle on obtient en général :

- 5 à 7 % de gaz,
 - 6 à 8 % d'essence vive,
 - 78 à 80 % d'huile de résine,
 - 10 à 11 % de coke.
-

CHAPITRE II

DÉCARBOXYLATION DE LA COLOPHANE EN PRÉSENCE D'UN CATALYSEUR

Nous avons vu que la réaction de la décarboxylation obtenue par Esterfield et Bagley (p. 27 ; 1) en distillant de l'acide abiétique sur de la poudre de fer se trouve compliquée d'autres réactions, en particulier de celle qui conduit à l'octohydrure de rétène. En outre interviennent des réactions conduisant à une formation assez abondante d'oxyde de carbone et aussi à un cracking plus ou moins avancé de l'huile de résine elle-même.

En effet :

- a) le mélange gazeux obtenu contient, à côté du gaz carbonique attendu, de l'oxyde de carbone et des hydrocarbures gazeux ;
- b) l'essence vive comporte de carbures aromatiques.

En ce qui concerne ces derniers, on peut, il est vrai, les regarder comme provenant, en grande partie, de la pyrolyse des produits d'oxydation de l'essence de térébenthine contenus dans la gomme, avant la distillation de celle-ci.

Pour obtenir une huile contenant, en majeure partie, le produit de décarboxylation (l'abiétène), on peut chercher à éviter ou à diminuer le cracking en abaissant la température de celle-ci par l'emploi de catalyseurs convenables.

Historique.

Bischoff et Nastvogel (1) puis Knecht et Hibbert (2) ont pensé que l'acide abiétique chauffé dans un courant de gaz inerte ou distillé dans le vide, se transforme, par déshydratation, en anhydride abiétique. G. Rouin (3) a essayé d'accélérer la formation de ce présumé anhydride par addition de chlorure de zinc comme catalyseur.

Les résultats obtenus ont été différents de ceux attendus.

Le chlorure de zinc favorise, non la déshydratation mais la décarboxylation de la colophane en abaissant la température à laquelle se produit celle-ci.

L'huile ainsi obtenue contient, en majeure partie, l'octohydrorétène, comme le montre l'analyse.

La fraction correspondante possède les constantes :

$$\text{Eb. } 203^{\circ} \text{ sous } 15 \text{ mm. } d_{45}^{45} = 0,955 \quad n_{\text{D}}^{47} = 1,523$$

Mais, il est déjà signalé par l'auteur que, cette huile est assez abondamment accompagnée de fractions plus légères et de fractions plus lourdes.

Nous avons repris ce travail de Rouin espérant obtenir, par cette technique, un produit mieux défini que par le cracking simple.

1. Décarboxylation de la colophane en présence de chlorure de zinc.

La décarboxylation de la colophane, additionnée de chlorure de zinc, a été faite dans tous les essais dans une

1. Bischoff et Nastvogel, *Ber.*, 1890, 23, p. 1919, *Mon. Scient.*, 1902, 16, p. 357.

2. Knecht et Hibbert, *Journ. Soc. Dyers Colour*, 1919; 35, pp. 148-154 ; *Mon. Scient.*, 1921, 11, p. 107.

3. G. Rouin, *Bull. Inst. Pin.*, 1929, p. 251.

chaudière en cuivre (excepté l'essai N° 4). La chaudière communiquant, par un réfrigérant, avec un ballon tubulé, de dimensions convenables, suivi d'un compteur à gaz et finalement d'un gazomètre permettant de recueillir les gaz pour l'analyse éventuelle.

La température de la décarboxylation était comprise entre 120° et 200°. Nous avons opéré avec des doses de chlorure de zinc ne dépassant pas 5 % du poids de la colophane (p. 33,3).

Afin d'éviter des emballements, il est préférable de chauffer la colophane avec le catalyseur, à la pression ordinaire, pendant 2 heures environ, avant de distiller l'huile obtenue dans le vide.

Nature et caractéristiques de la colophane employée.

Nous avons employé la colophane WG d'origine lan-daise, ayant comme indice d'acide 175 correspondant à 94,3 % d'acides résiniques.

Insoluble dans l'éther de pétrole trouvé 2,7 %.

Nous avons réuni dans le tableau N° 1 les résultats de nos essais les plus typiques. Nous ajouterons les remarques suivantes :

Essai N° 1. — Pendant la distillation de la fraction passant au-dessus de 260° sous 25 mm. on constate un abondant dégagement gazeux.

Essais N° 2 et 3. — Ces essais ont été faits dans les mêmes conditions que le 1^{er} mais, avec cette différence que, dans l'essai N° 3 le chlorure de zinc a été détruit par une addition de soude (3 % par rapport à la colophane employée), après la décarboxylation et avant la distillation, afin d'éviter l'action du catalyseur à haute température.

Essai N° 4. — La décarboxylation a été faite dans une

cornue en fer chauffée électriquement. Avant la distillation, une addition de 3 % de soude a été faite, on remarque un abondant dégagement gazeux pour la fraction passant au-dessus de 260°.

Essai N° 5. — L'essai a été fait dans les mêmes conditions que les trois premiers. L'huile obtenue a été neutralisée comme dans l'essai N° 3. L'analyse des gaz a été faite en détail, voir le tableau N° 3.

a) Rendements en huile de résine.

Les rendements en huile de résine sont résumés dans le tableau N° 1. La décarboxylation de la colophane a été faite dans tous les essais avec 5 % de ZnCl_2 .

Le rendement en huile de résine totale (mélange d'essence vive, d'huile légère A et d'huile épaisse B) pour les essais Nos 1, 2, 3, 5 varie entre :

TABLEAU N° 1.

Décarboxylation de la colophane.

Rendements en huile de résine.

No des essais	Quantité de colophane employée en gr.	Catalyseur % de colophane	Eau % par rapport à la colophane	Essence vive % par rapport à la colophane	Huile légère (A) 215°-260°-25 mm. % de la colophane	Huile épaisse (B) fract. 260°-25 mm. % par rapport à la colophane	Rendement total en huile % par rapport à la colophane	Rendement théorique en huile (voir p. 36)	Résidu charbonneux %	Gaz recueillis en litres par 100 gr. de colophane
1	gr.	%	%	%	%	%	%	%	%	lit.
1	2.850	5	3,8	4,5	52,6	17,5	74,6	87,6	8,7	8,5
2	3.000	id.	3,8	4,8	49,6	20,5	75	87,9	9,2	8,2
3	2.100	id.	3,8	5	47,6	25,7	78,3	91,5	—	8,2
4	950	id.	—	4,2	44,6	21	70	80	—	7,4
5	1.500	id.	3,6	4	49,6	23	76,6	90	10,1	8,35

- 1° 75 à 78 % de la colophane, ou
 2° 87,5 à 91,5 % de la théorie (par rapport à la réaction de simple décarboxylation : $C^{19}H^{29}CO^2H - C^{19}H^{30} + CO^2$),

Dans l'essai N° 4 le rendement ne dépasse guère 70 % du poids de la colophane ou 80 % de la théorie. Le fer semble donc faciliter le cracking, particulièrement celui des huiles lourdes.

Il est utile de détruire par la soude le catalyseur avant la distillation des huiles (voir les essais 3 et 5), car dans ces conditions le dégagement gazeux est beaucoup plus faible.

Nous avons obtenu les résultats suivants ; pour les essais 1 et 5, par exemple :

Essais	1	2
Gaz.....	8,5%	8,4% (en litres) de la
Eau.....	3,8	3,6 colophane
Essence vive.....	4,5	4,0
Huile A (éb. 215°-260° sous 25 mm.)....	52,6	49,7
Huile B (éb. 260° sous 25 mm.)....	17,5	23,0
Résidu.....	8,7	10,1

Dans une distillation industrielle, sans catalyseur, on obtient les chiffres à peu près analogues, mais dans nos essais la température est nettement plus basse.

Les caractéristiques des huiles obtenues sont les suivantes (essais 1 et 3 par exemple) :

Proportions dans l'huile totale					Viscosités
Essais	1	3	n_D^{20}	d_{20}^{20}	Engler à 17°
Essence vive	6,1%	6,1%	1.4875	0.9250	—
Huile légère A.	70,4%	61 %	1.4990	0.9468	6,32
Huile épaisse B.	23,5%	32,9%	—	0.9890	50,75

Acidités (exprimées en g. de KOH par litre d'huile) des huiles de l'essai N° 3 sont :

pour huile A = 0,38 et pour huile B = 0,53.

Dans nos essais, la fraction A (correspondant à l'abiène et à l'octohydrorétène) est prédominante.

On obtient donc, par ce procédé, deux types d'huiles de densités et de viscosités très différentes :

- une huile claire, fluide A,
- une huile épaisse B.

Dans une décarboxylation thermique ordinaire il ne se forme pas, ou il se forme très peu, d'huiles épaisses.

Ce sont ces deux types d'huiles qui nous ont servi de matière première principale pour les essais de cracking en présence de AlCl_3 , que nous décrirons plus loin.

Décarboxylation de la colophane en présence de l'anhydride phosphorique

Enfin, nous avons fait la décarboxylation de la colophane avec l'anhydride phosphorique, suivant la technique de Whitmore et Crooks (p. 40). En traitant 400 g. de la colophane par 80 g. d'anhydride phosphorique, à une température comprise entre 150° à 200° , on obtient :

Gaz	30 l.	soit	7,5 %	(en litres pour 100 gr.) de la colophane
Eau	14 g.	»	3,5 %	(en poids) »
Essence vive...	32 g.	»	8 %	»
Huile légère...	210 g.	»	52,5%	»
Huile épaisse..	40 g.	»	10 %	»

La composition des gaz est la suivante :

CO_2	17 %
CO	45 %
O	8 %
H	4,5 %
C_nH^{2n}	1,5 %
$\text{C}_n\text{H}^{2n+2}$	24 %

On voit que la composition du mélange gazeux se rapproche de celle des gaz obtenus par action de ZnCl_2 sur la colophane.

Plus de 70 % de l'huile passent à la distillation entre 240° et 275° sous 15 mm., ses constantes sont :

$$n_D^{13} = 1,5150 \quad d_{40}^{25} = 0,9550$$

L'huile ainsi obtenue a été déshydrogénée, dans un tube en Pyrex contenant l'alliage Ni-Cu, à 350°-380°. Les gaz de déshydrogénation contiennent environ 60 % d'hydrogène.

L'huile déshydrogénée C a été, à son tour, soumise au cracking avec le chlorure d'aluminium.

b) Etude des gaz provenant de la décarboxylation de la colophane avec le chlorure de zinc :

Remarques sur l'analyse des gaz :

La technique suivie pour l'analyse des gaz, provenant de la décarboxylation de la colophane (ainsi que des gaz provenant du cracking de l'huile de résine et de la déshydrogénation des carbures saturés, que nous verrons plus loin) ne nous permet pas de prétendre à une très grande précision. Toutefois, ces analyses, d'une précision industrielle ordinaire, donnent une idée suffisante sur le mécanisme des réactions.

Cette analyse a été faite dans l'appareil d'Orsat-Hann.

Les résultats obtenus varient d'un essai à l'autre ; ils dépendent de multiples facteurs, entre autres :

- 1° la vitesse de décarboxylation de la colophane ;
- 2° la température de décarboxylation de la colophane ;
- 3° le mode et la durée de conservation des gaz sur l'eau salée.

L'analyse des échantillons moyens du mélange gazeux, provenant de la décarboxylation de la colophane, a donné des résultats que nous avons consignés dans le tableau n° 2.

Cette étude nous montre que l'échantillon moyen des

gaz provenant de la décarboxylation contient de 42 à 55 % d'oxyde de carbone et de 23,5 à 34 % de CO_2 (Tableau n° 2).

Le gaz carbonique prédomine à basse température (120°) et l'oxyde de carbone à une température plus élevée (150°) (Tableau n° 3). Dans une décarboxylation sans catalyseur, l'allure de la réaction est tout à fait semblable :

à 270°-310°, c'est le gaz carbonique qui prédomine et à : 360°-380°, l'oxyde de carbone.

Par conséquent, le chlorure de zinc ne change pas ou très peu l'allure de la réaction (en ce qui concerne, du moins, la décarboxylation), mais abaisse considérablement la température.

Cette réaction n'est donc pas, comme on pourrait le croire, une simple décarboxylation puisque la proportion de l'oxyde de carbone est supérieure à celle du gaz carbonique formé.

D'autre part la faible proportion de carbures d'hydrogène présents dans l'huile de résine montre que l'abiétène et ses dérivés (en C^{12}) doivent être largement dominants par rapport à l'octohydrorétène (en C^{18}).

TABLEAU 2.

Décarboxylation de la colophane.

Composition moyenne des gaz recueillis pendant la « décarboxylation » sur ZnCl_2

N° des essais	CO_2	CO	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	C_nH_{2n}	H_2
	%	%	%	%	%
1	29	55	10	4	1,5
2	23,5	53,5	15,5	4	3,5
3	28	47	21	3,4	0,5
4	23,8	41,8	18	4,9	2,5

Cette production d'oxyde de carbone par la pyrolyse d'un acide organique est d'ailleurs connue.

Il est intéressant de citer à ce sujet un travail récent de F. Whitmore et H. Crooks (1), qui ont indiqué une méthode de différenciation entre les acides primaires, secondaires et tertiaires, basée sur les quantités respectives du gaz carbonique et de l'oxyde de carbone dégagées pendant la pyrolyse des dits acides en présence de P^2O^5 comme catalyseur à 150° – 160° .

Voici leurs résultats :

Nature de l'acide	% de la théorie (par rapport à CO^2)	
	CO^2	CO
1) $R - CH^2 - COOH$	% 5 à 13	% 0 à 1
2) $\begin{array}{c} R \\ \diagup \\ CH \\ \diagdown \\ R \end{array} - COOH$	0,5 à 1,7	9 à 30
3) $\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ R-C \\ \diagup \\ R \end{array} - COOH$	0,2 à 0,6	50 à 90 %

Les autres produits gazeux n'étaient pas analysés.

Les auteurs donnent un tableau complet de leurs essais.

Vingt-cinq acides aliphatiques ont été chauffés en présence de P^2O^5 , en donnant soit du CO^2 , soit du CO.

Ou sait que l'acide résinique est un acide tertiaire, il n'est donc pas surprenant de trouver l'oxyde de carbone en quantité plus grande que le gaz carbonique.

La quantité d'hydrogène semble constante dans tous les essais excepté pour l'essai N° 4, qui a été fait dans une cornue en fer (tableau N° 2).

La quantité des hydrocarbures gazeux non saturés est

1. Whitmore et H. Crooks, *J. Am. Chem. Sc.*, 1938, p. 2078.

aussi à peu près constante, mais celle des hydrocarbures saturés varie d'un essai à l'autre.

Dans l'essai N° 5, nous avons établi des relations entre les proportions de divers gaz et les températures auxquelles ils se dégagent durant la décarboxylation.

Nous avons prélevé le même volume du mélange gazeux, soit 20 litres, aux températures successives, les résultats de cette analyse se trouvent dans le tableau N° 3 (voir aussi le tableau N° 2, 5^e essai).

TABLEAU N° 3. — ESSAI N° 5

*Composition centésimale des gaz formés
pendant la décarboxylation.*

(120° — 200°) sur ZnCl^2 .

Nature des gaz	Temp. 120°-140°		Temp. 140°-160°		T. 160°-180°	T. 180°-200°	Composition moyenne
	1°-201	2°-201	3°-201	4°-201	5°-201	6°-201	
CO^2	% 56	% 51	% 45	% 30	% 12	% 9	% 33,8
$\text{CH}_{2n} + 2$	25	23	20	17	13	10	18,0
CO	10	19	30	46	69,5	76	41,8
C_nH_{2n}	4	4	3	5	4	3,5	3,9
H^2	5	3	2	2	1,5	1,5	2,5

Sur la courbe de la figure 1 sont exprimées les teneurs respectives en CO_2 , CO et $\text{C}_n\text{H}_{2n} + 2$ du mélange gazeux de l'essai N° 6.

En abscisse, sont portées les températures, en ordonnées, le pourcentage de différents gaz dans le mélange gazeux.

Courbe 1, gaz carbonique.

— 2, carbures saturés.

— 3, oxyde de carbone.

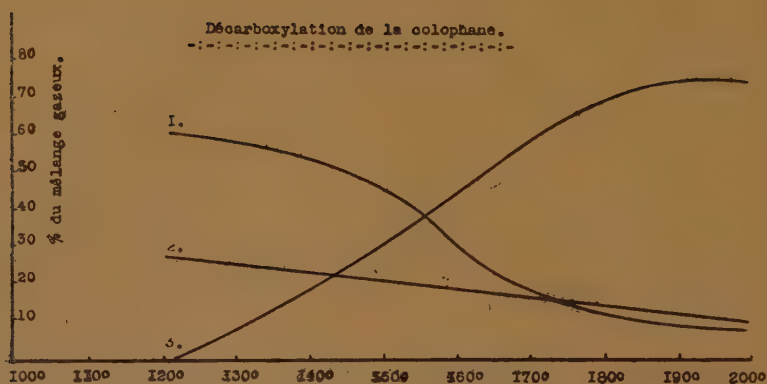


Fig. 1.

Teneur en CO, et CO₂ et C_nH_{2n} + 2 du mélange gazeux.

Brodschi (p. 21 ; 2), en analysant les gaz de décarboxylation de la colophane chauffée *sans catalyseur*, a obtenu les résultats suivants :

Nature du gaz	270°-310°	320°-375°	375°-380°	Composition moyenne
	%	%	%	
CO ₂	55	18,4	18	30,5
CO	6,4	38,8	48,6	31,3
H	25	14	4,2	14,4
C _n H _{2n+2}	10	23,6	25,5	19,7
C _n H _{2n}	2,1	3,8	2,5	2,8
O	1	1,4	1,2	1,2

Dans ce cas également, on trouve plus d'oxyde de carbone que de gaz carbonique, au fur et à mesure que la température s'élève.

Virtanen (1) signale que l'acide pinabiétique,



se décompose sous l'action de la chaleur à la pression ordi-

1. A. Virtanen, *Liebigs Ann.*, 1921, 424, 166.

naire en donnant un carbure pinabiétène, $C^{19}H^{28}$, de l'oxyde de carbone et de l'eau.

Mécanisme de la décarboxylation.

D'après Lévy (1), l'anhydride abiétique, se formant préalablement, se décompose suivant l'équation :



Mais, outre que l'existence de l'anhydride abiétique n'est pas démontrée, cette réaction ne permet pas d'expliquer les rendements en oxyde de carbone très nettement supérieurs à ceux de gaz carbonique que nous obtenons, particulièrement, à la fin de la décarboxylation.

Une autre explication peut être cherchée dans le départ d'une molécule d'acide formique et décomposition de celui ci en CO et H^2O :



Afin de vérifier si une telle réaction est possible, nous avons cherché dans l'eau de lavage des gaz de la décarboxylation la présence d'acide formique : la réaction de Feigl (2) est positive ; l'acide formique existe là en petite quantité.

Nous avons employé également les méthodes de Duclaux ; de Franzen, Greve et Egger (3) utilisant l'action réductrice de l'acide formique sur le chlorure mercurique.

Rouin (4) signale la présence de l'acide formique dans

1. Lévy, *Bull. Inst. Pin.*, 1929, p. 252.

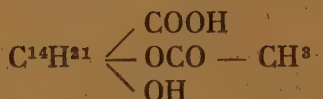
2. Feigl, *Qualitative analyse, Tüpfel Reactionen*, 1935, p. 405.

3. Franzen, Greve et Egger, *J. f. pract. Chem.*, 1909, 80, p. 368, 1911, 83, p. 323.

4. Rouin, *Bul. Ins. Pin.*, 1928, p. 223.

le mélange acide provenant de la décarboxylation de la colophane.

Mais cette présence ne paraît pas suffisante, car : MM. G. Dupont et Dubourg (1) ont montré que le produit d'oxydation prolongée à l'air de l'acide abiétique est un monoacide glycol dont une des fonctions alcooliques est acétylée. Cet acide ne possède plus le noyau phénanthrénique de l'acide abiétique, sa formule serait :



On pourrait donc penser que l'acide formique, trouvé dans les produits de pyrolyse de la colophane, provient non de l'acide résinique lui-même mais de ses produits d'oxydation.

Pour le vérifier, nous avons fait un essai de la décarboxylation de l'acide abiétique pur préparé à partir de la colophane de Bordeaux. L'acide abiétique ainsi préparé recristallisé deux fois dans l'alcool et séché plusieurs jours dans le vide, avait un indice d'acide de 182,7 correspondant à 98,5 % d'acide pur.

Nous avons décarboxylé 302 g. d'acide abiétique avec 15 g. de chlorure de zinc entre 130° et 250°, et obtenu 23,85 l. de gaz dont voici la composition moyenne :

CO ²	37,5 %
CO.....	52,5 %
C _n P ² n + 2.....	6,5 %
C _n H ² n.....	2 %
H ²	1,5 %

Dans ce cas également, nous constatons la présence d'oxyde de carbone en quantité plus grande que celle du gaz carbonique ; par contre, la quantité de gaz saturés est

1. G. Dupont et Dubourg, *Bul. Ins. Pin.*, 1928, p. 205.

plus faible que dans les gaz de la colophane. Nous n'avons pu mettre en évidence, ici, la formation d'acide formique. L'acide, obtenu dans le cas précédent, semble donc bien provenir de la décomposition des produits d'oxydation de la colophane.

c) Décarboxylation des acides de divers groupes.

Afin de trouver l'explication de la présence d'oxyde de carbone dans les gaz de la décarboxylation, nous avons fait quelques essais avec les acides primaires, secondaires et tertiaires.

Dans tous les cas l'acide à étudier était traité, par 50 % de chlorure de zinc, dans un petit ballon chauffé entre 160° et 220° et les gaz recueillis ont été analysés dans l'appareil d'Orsat-Hann.

TABLEAU N° 4.

Décarboxylation de divers acides.

Type des acides	Nature des acides	Quantité de l'acide utilisé en g.	Quantité de l'acide décarboxylé en g.	Quantité du gaz recueilli en litres	Composition centésimale des gaz de la décarboxylation (air déduit)				
					CO ²	CO	H ²	C ⁿ H ²ⁿ	C ⁿ H ²⁺²ⁿ
R — CH ² — CO ² H	oléique	10	2,5	0,500	% 6	% 15	% 3	% 1	% 75
	camphane carbonique	4	—	0,750	5	14	1,5	2	—
R } CH — CO ² H	isobutyrique	5	2,7	0,750	7	16	2,5	5	69,5
	dichlor-acétique	6	3	0,500	16	30	1,5	2	51,5
	benzoïque	5	0,5	0,500	10	22	0,5	4,5	63
R } R } C — CO ² H	trichlor-acétique	5	4,8	0,950	21	50	3,5	2,5	24
	abiétique	30	—	2,385	37,5	52,5	1,5	2	6,5

Nous avons cherché la présence de l'acide formique, par les méthodes indiquées (p. 43) ; nous n'avons pu le caractériser dans aucun cas,

On ne peut donc pas retenir l'explication proposée ci-dessus, suivant laquelle l'oxyde de carbone résulterait du départ d'acide formique.

De l'étude du tableau n° 4 nous pouvons, cependant, tirer la remarque suivante :

- 1° les acides primaires sont faiblement décarboxylés ;
- 2° les acides secondaires sont décarboxylés avec un rendement de 40 à 50 % environ, dans les conditions où l'on s'est placé ;
- 3° enfin, les acides tertiaires sont décarboxylés presque quantitativement, sauf l'acide benzoïque.

Ce fait pourrait servir à déterminer qualitativement les trois groupes d'acides. Dans tous les cas, on trouve deux à trois fois plus d'oxyde de carbone que de gaz carbonique. Il nous faut donc chercher ailleurs que dans la formation intermédiaire de l'acide formique une explication des résultats obtenus.

d) Autres hypothèses sur le mécanisme de la réaction.

1° On sait que les chlorures d'acides peuvent se décomposer, sous l'action de la chaleur, en donnant : le carbure, l'oxyde de carbone et l'acide chlorhydrique, ainsi par exemple (1) :

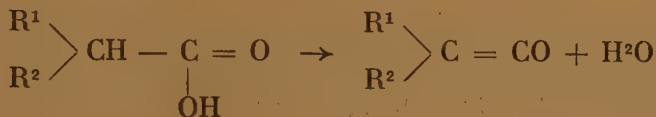


Mais il est peu probable que, dans les conditions où nous opérons, il se forme le chlorure d'acide par action du chlorure de zinc, car l'anhydride phosphorique donne

1. Lévy, *Mon. Sc.*, 1906, 20, p. 367.

les gaz ayant une composition à peu près analogue à celle des gaz obtenus par ZnCl_2 .

2° On sait, également, que les acides primaires ou secondaires se déshydratent en donnant des cétones suivant la réaction :



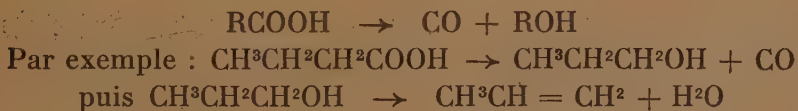
Mais la formation de ces corps est douteuse dans les conditions de nos expériences, surtout pour un acide tertiaire, d'ailleurs les cétones ne se décomposent, en général, qu'entre 600° et 700° (1).

Avec de l'eau, il redonne les acides ; en présence de réactifs tels que les chlorures de zinc ou d'aluminium, les cétones donnent des polymères résineux (2).

3° Senderens et Aboulenc (3) ont montré que les acides primaires, en particulier, se décomposent vers 360° sur le charbon actif en donnant du gaz carbonique, de l'oxyde de carbone et des carbures forméniques. Les essais faits avec les acides acétique, propionique, butyrique, isobutyrique et isovalérique ont donné les résultats suivants :

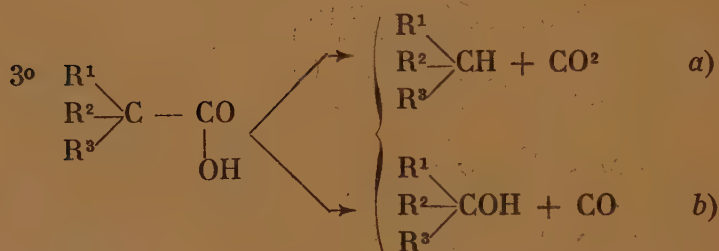
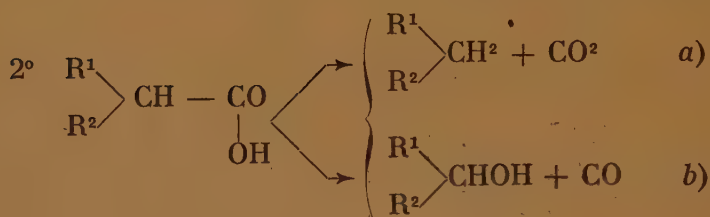
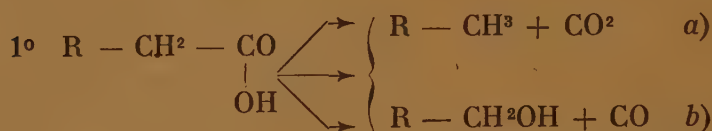
CO^2	16,5 à 22 %	H^2	21,8 à 4,2 %
		C_nH^{2n}	8 à 19 %
CO	34,5 à 41 %	$\text{C}_n\text{H}^{2n+2}$	22 % (en moyenne)

Ils ont proposé le mécanisme de décarboxylation suivant :



1. Staudinger et Endler, *Ber.*, 1913, 46, 1437.
2. Staudinger et Klever, *Ber.*, 1908, 41, p. 594.
3. Senderens et Aboulenc, *C. R.*, 1920, 170, p. 1054.

Ce mécanisme semble être encore plus probable dans le cas qui nous intéresse. D'après les données de nos essais (la présence d'oxyde de carbone, de gaz carbonique et de carbures saturés dans les produits gazeux de la réaction) nous pouvons formuler comme suit les réactions qui se produisent avec les trois types d'acides :

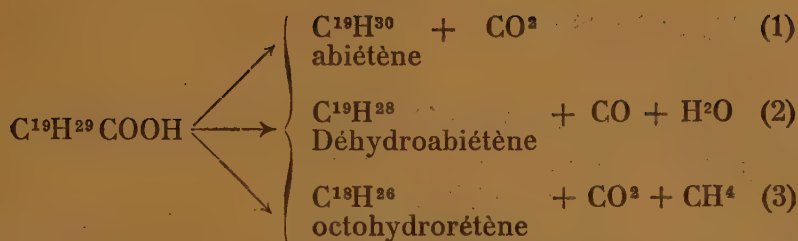


Quel que soit l'acide, la réaction b] est prédominante.

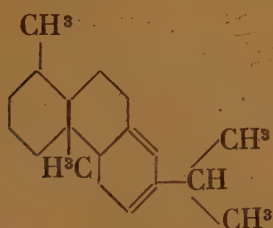
Les alcools ainsi formés sont déshydratés avec production des hydrocarbures, dans certaines conditions d'expérience il se produit un cracking de ces carbures.

Dans les cas de l'acide abiétique se produit un départ partiel de CH_4 donnant naissance à l'octohydrorétène.

Les réactions se formulent donc, en résumé, comme suit :

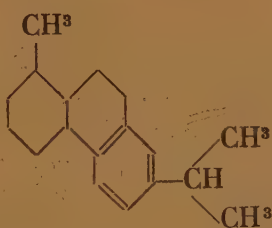


Formules probables (d'après la formule donnée par Ruzicka à l'acide abiétique) :



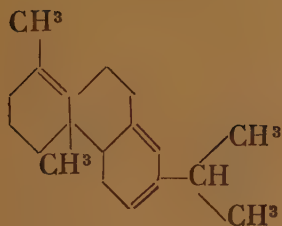
I

(1) Abiétène



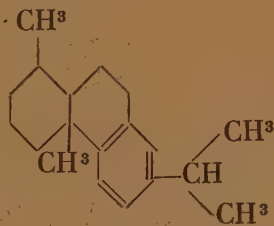
IV

(3) Octohydrorétène (*)



II

ou, par
déplacement
de la
double
liaison



III

(2) Déhydroabiétène

(*) Formule proposée par Schultze, *Ann.*, 1908, 359, p. 131.

CHAPITRE III.

HYDROGÉNATION DES HUILES DE RÉSINE

Nous avons soumis à l'hydrogénation catalytique les deux types d'huiles obtenus, comme il a été dit, par l'action sur la colophane de chlorure de zinc :

L'huile fluide A (fraction bouillant entre 215° - 260° sous 25 mm.) ;

L'huile épaisse B (fraction bouillant au-dessus de 260° sous 25 mm.).

L'hydrogénation par le nickel de Raney ne se produit sensiblement que sous forte pression. Tous les essais d'hydrogénation ont été faits avec 7 % de nickel de Raney, dans un autoclave sous une pression de 90 à 110 kg. d'hydrogène et à une température comprise entre 260° et 280° . Après l'hydrogénation on séparait le catalyseur des produits obtenus par filtration à chaud.

Huiles fluides.

1^o L'hydrogénation de l'huile fluide provenant de l'essai N^o 1 (pp. 34 et 35) a été faite à 280° ; la vitesse d'hydrogénation est assez faible, elle s'arrête au bout de 15 heures.

Le produit hydrogéné (AH-1) est plus clair que celui de départ.

2^o L'huile fluide neutre de l'essai N^o 3 (destruction du chlorure de zinc avant distillation) (p. 34) a été hydrogé-

née à 280°, elle absorbe moins d'hydrogène que l'huile précédente.

Le produit hydrogéné (AH-3) est d'une couleur jaune-verdâtre. Les quantités d'hydrogène absorbé par ces huiles sont les suivantes :

Essais	Huiles employées (Voir pp. 34 et 35)	Quantités d'huiles employées en g.	Quantités d'hydrogène absorbé Chute de pression		Température d'hydrogénéation	Temps en heures
			en kg.	en litres		
1°	A — 1	250	41	30,75	280°	15
2°	A — 3	300	16	11,21	id.	9

Les caractéristiques des huiles fluides hydrogénées sont :

Huiles hydrogénées	Température d'ébullition	n_D^{45}	d^{45}
Huile AH — 1	205°-250°/15 mm.	1.4590	0,9492
Huile AH — 3	210°-250°/16 mm.	1.4635	0,9570

Les viscosités de ces huiles sont données dans le tableau N° 5.

Huiles épaisses.

3° L'huile épaisse de l'essai N° 1 (B 1, p. 34 et 35) s'hydrogène presque deux fois plus vite que l'huile fluide du même essai et à la même température.

Le produit hydrogéné (BH-1) est plus clair que celui du départ.

4° L'huile épaisse de l'essai N° 3 (B 3, p. 34) a été hydrogénée à 260°.

Le produit hydrogéné (BH-3) est clair.

5° L'huile épaisse neutre, de l'essai N° 4 (B 4, p. 34) a été hydrogénée à 270°.

Le produit hydrogéné (BH-4) est clair.

Les quantités d'hydrogène absorbé par ces huiles sont les suivantes :

Essais	Huile employée (Voir pp. 34 et 35)	Quantités d'huile employée en g.	Quantité d'hydrogène absorbé Chute de pression		Température d'hydrogéné- nation	Temps en heures
			en kg.	en litres		
3°	B — 1	250	33,5	22,13	280°	8
4°	B — 3	313	43	29,54	260°	9
5°	B — 4	175	41	33,83	270°	8,3

Les caractéristiques des huiles épaisses hydrogénées sont :

Huiles hydrogénées	Température d'ébullition	n_D^{16}	d_{16}^{16}
Huile HB — 1	260°-315°/15 mm.	1.5155	0.9835
Huile BH — 3	250°-300°/16 mm.	1.5147	0.9800
Huile BH — 4	80 % de l'huile passe entre 180° et 250° 16 mm.	1.4945	0,9615

Les viscosités sont données dans le tableau N° 5.

Les huiles hydrogénées sont peu siccatives, un échantillon de chaque huile a été abandonné, pendant trois semaines environ, à l'air ; leur poids n'a pas varié.

L'huile légère AH-I a été oxydée conformément à l'essai B. B. C. sur les huiles pour transformateurs (1) pendant une semaine (168 h.). Voici les résultats obtenus : l'huile traitée 50 g., l'huile perdue sous forme de produits volatils environ 20 % ; l'huile résiduaire est devenue très foncée et plus visqueuse que l'huile de départ.

1. Pechelbronn S. A. E. M. et J. Ferraud, *Essais physiques et chimiques effectués sur les produits pétroliers*, 1937, p. 416.

TABLEAU N° 5.

Viscosités des huiles de résine hydrogénées.

Nature des huiles	Températures des essais	Viscosité absolue (K. D. T.)	Viscosité Engler	Fluidité Barbey
AH — 1	17°	29,822	4,46	1,55
	57°	0,148	2,84	294,4
	80°	0,060	1,62	693,5
	100°	0,037	1,29	1111,40
AH — 3	17°	36,219	5,82	1,27
	57°	0,183	3,04	240
	80°	0,072	1,76	589
	100°	0,040	1,34	1048,8
BH — 3	17°	322,254	44,10	0,15
	57°	0,270	4,44	163,7
	80°	0,192	3,35	220,8
	100°	0,083	1,91	493,6
BH — 4	17°	71,765	10,50	0,65
	57°	0,254	4,10	170
	80°	0,091	1,92	453,5
	100°	0,049	1,43	816,6
Viscosités des huiles de résine initiales.				
A — 1	17°	40,06	6,32	1,16
	57°	0,14	2,60	308
	80°	0,06	1,50	762,8
	100°	0,03	1,30	1291
B — 3	17°	342,824	50,90	0,13
	57°	0,29	4,66	152,56
	80°	0,21	3,66	207,2
	100°	0,10	1,98	424,86

Son indice d'acide (exprimé en g. de KOH par litre d'huile) est de 0,67.

Poids du précipité insoluble dans l'éther de pétrole est de 3,5 % du poids de l'huile oxydée.

En conclusion nous voulons mentionner les usages possibles des huiles légères hydrogénées dans les transformateurs et des huiles épaisses hydrogénées comme huiles de graissage.

TROISIÈME PARTIE

Cracking des huiles de résine.

CHAPITRE I.

Nous avons vu que Gardner signale un procédé d'obtention des carbures aromatiques par double cracking de la colophane.

C'est particulièrement dans le but de chercher à obtenir ce résultat et vérifier ceux de Gardner que nous avons étudié le cracking de divers types d'huiles de résine en présence de catalyseur et spécialement du chlorure d'aluminium.

Les huiles traitées ont été les suivantes ;

- 1° l'huile légère du commerce ;
- 2° des huiles A et B (obtenues par action de ZnCl_2 sur la colophane) ;
- 3° l'huile C (obtenue par action de P_2O_5 sur la colophane et déshydrogénée sur l'alliage Ni — Cu) ;
- 4° enfin l'huile A hydrogénée (AH — 1).

Dans cette partie nous exposons les résultats de nos essais de cracking sur divers catalyseurs : mélange d'oxydes de molybdène et de zinc ; chlorure ferrique anhydre et surtout chlorure d'aluminium.

a) Cracking de l'huile légère du commerce en présence d'oxydes de molybdène et de zinc.

Le produit employé était une huile légère, neutre, du commerce ayant les constantes suivantes : éb. entre 240° et 270° sous 15 mm.

$$n_D^{17} = 1.5210 \quad d^{17} = 0.9735 \quad \text{indice d'acide} = 0,30.$$

On faisait passer l'huile avec une vitesse de 70 g./h. environ, à travers un tube de cuivre rempli de catalyseur (mélange d'oxyde de molybdène 2 p., d'oxyde de zinc 1 p., pierre ponce 5 p.).

La température à l'intérieur du tube était de 450° à 500°. Poids d'huile employé : 146 g.

Produits gazeux recueillis.....	25,8 l. soit 17,7 % (en litres)
— liquides —	115 g. — 78,8 % (en g.)

Le produit liquide donnait à la distillation :

Fractions légères passant entre 45°-200°.....	11 %
(par rapport à l'huile initiale).	

Le bilan de l'opération est le suivant :

1° Fractions 45°-200°.....	11 %
2° — au dessus de 200°.....	63 %
3° Produits gazeux.....	20 %
4° Charbon et pertes.....	6 %

La composition du mélange gazeux est la suivante :

CO ²	1,5 %
CO.....	5 %
H ²	20 %
C _n H _{2n} + 2.....	63 %
C _n H _{2n}	10,5 %

En raison de la faible teneur en produits légers (fract. 45°-200°) de l'huile craquée, malgré la température assez

élevée, à laquelle on opérait, nous n'avons pas fait d'autres essais avec ce catalyseur. Pour tous les essais qui suivent nous avons utilisé comme catalyseur le chlorure d'aluminium qui s'est montré beaucoup plus actif. Enfin dans un essai nous avons étudié l'action du chlorure ferrique sur l'huile.

b) Cracking de l'huile de résine sur le chlorure d'aluminium.

1° *Appareils employés.* — L'appareil utilisé était une chaudière de cuivre, de dimensions convenables, surmontée d'une petite colonne et communiquant, par un réfrigérant, avec une ampoule à décanter, pour la récolte des huiles distillées.

Un tube plongeant dans l'huile, permettait éventuellement l'introduction de gaz chlorhydrique ou de gaz carbonique dans la chaudière. Les gaz sortant de l'ampoule étaient dirigés à travers deux barboteurs : le premier, contenant de l'eau, le second, une solution de soude à 20 %, destinés à retenir l'acide chlorhydrique.

Les gaz sortant des laveurs passaient ensuite dans deux ballons formant condenseurs ; le premier refroidi à 0°, retenait les fractions légères ; dans le second refroidi à — 40°, la majeure partie des gaz se trouvait liquéfiée. Dans certains essais cependant, les deux ballons étaient refroidis à 0° et les gaz dirigés sur un compteur à gaz.

Dans les premiers douze essais, nous avons fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans la chaudière en cuivre pendant la réaction de cracking. Mais dans les essais ultérieurs, nous avons supprimé cet agent qui n'améliorait pas sensiblement les résultats.

Le croquis de la figure 2 donne une idée du montage utilisé.

2° *Marche de l'opération.* — L'huile de résine étant introduite

dans la chaudière en cuivre, on ajoute la quantité nécessaire de chlorure d'aluminium technique pulvérisé, et on ferme la chaudière.

On chauffe progressivement celle-ci, la réaction (dégagement de gaz) commence entre 120 et 150°. A ce moment, dans les premiers essais, on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec, bulle à bulle, en augmentant légèrement le débit au fur et à mesure que la température s'élève.

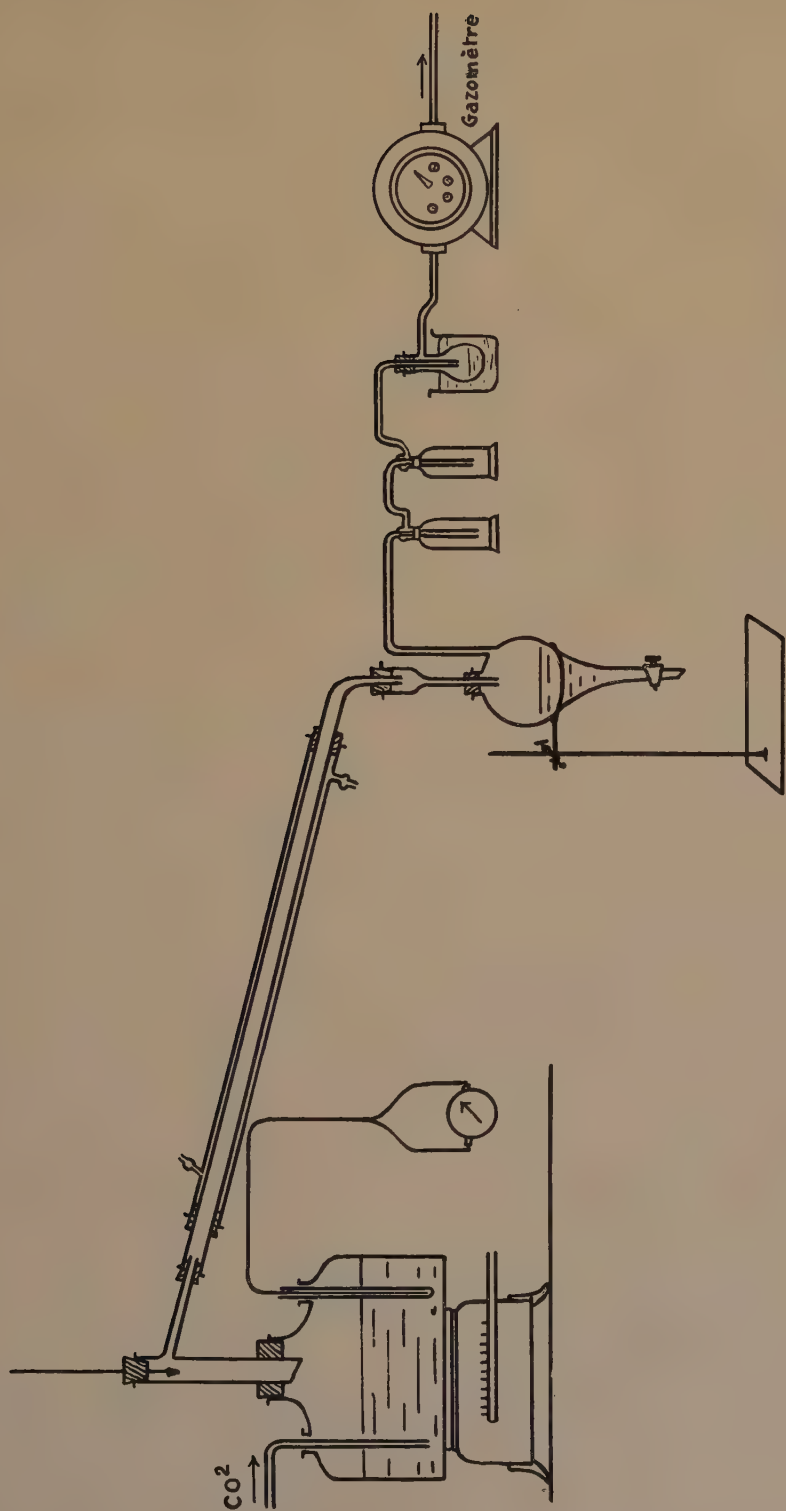
La température, à l'intérieur de la chaudière, reste constante pendant la moitié de la distillation des carbures formés, ensuite elle s'élève graduellement jusqu'à 300°-350°, à ce moment l'opération est à peu près terminée. Dans les essais conduits avec l'acide chlorhydrique, le compteur a été supprimé et, les gaz ont été liquéfiés dans le mélange acétone-neige carbonique, 95 à 98 % de gaz recueillis sont liquéfiables dans ces conditions.

Dans les essais conduits sans courant d'acide chlorhydrique, nous avons envoyé, en fin d'opération, un courant de gaz carbonique afin de faciliter le départ des huiles lourdes. Dans ces derniers essais on constate un dégagement assez notable d'acide chlorhydrique, qui est arrêté dans les laveurs.

L'opération dure de 3 h. 30 à 4 h. 30, pour une charge de 1500 g. environ.

3. *Catalyseur*. — Dans nos essais nous avons utilisé le chlorure d'aluminium technique, préalablement pulvérisé. La quantité de catalyseur semble avoir une influence sur les rendements en carbures, mais nous avons limité à 10 %, par rapport à l'huile de résine initiale, la proportion maximum de catalyseur employé.

Les produits recueillis sont, en réalité, formés à des températures continuellement croissantes et sous l'action de catalyseur de concentrations variables. Le chlorure d'aluminium subissant, lui-même, au cours du cracking,



une décomposition plus ou moins profonde avec départ d'acide chlorhydrique, perd progressivement de son activité.

Mais l'application de cette méthode, malgré les incertitudes qu'elle présente, nous a donné de très bons résultats.

4. *Caractéristiques des huiles employées.* — Nous avons craqué d'une part l'huile de résine de commerce, d'autre part l'huile claire A et l'huile épaisse B (obtenues en atelier à l'usine de Viele-Saint-Girons par l'action du chlorure de zinc sur la colophane et mises gracieusement à notre disposition), ou leur mélange. Les huiles A' et B' (ou leur mélange) obtenues au laboratoire par le même procédé, ainsi que l'huile claire déshydrogénée C et l'huile claire hydrogénée AH — 1 (voir p. 51).

Les caractéristiques des huiles traitées sont les suivantes :

- 1° L'huile ordinaire de commerce passant à la distillation entre 240° et 270° sous 15 mm., $n_D^{47} = 1.5210$ $d^{17} = 0.9735$. Indice d'acide = 0.30.
- 2° L'huile claire A passant à la distillation entre 200° et 270° sous 23 mm., $n_D^{48} = 1.5100$ $d^{18} = 0.9675$. I. A. = 0.40.
- 3° L'huile épaisse B passant à la distillation au-dessus de 300° sous 20 mm., $d^{18} = 0.9875$. I. A. = 0.60.
- 4° L'huile déshydrogénée C, voici les caractéristiques de cette huile non déshydrogénée ébullition entre 240° et 275° sous 15 mm., $n_D^{45} = 1.5150$ $d^{15} = 0.9550$.
- 5° L'huile claire hydrogénée A-I passant à la distillation entre 205° et 250° sous 15 mm., $n_D^{45} = 1.4590$ $d^{15} = 0.9492$.

5. *Distillation de produits de cracking.* — Les produits de cracking provenant des essais faits avec un courant d'acide chlorhydrique, ont été grossièrement lavés à l'eau, séchés

et distillés. Dans certains cas ils ont été distillés sur la chaux.

Les produits de cracking provenant des essais faits sans courant d'acide chlorhydrique ont été, dans la plupart des cas, distillés sur la chaux. Une première distillation de ces produits a été faite dans des ballons, de dimensions appropriées, surmontés d'une colonne Vigreux de 30 à 35 cm. Nous avons recueilli les fractions bouillant au-dessous de 200°. Nous avons remarqué que l'on améliore les rendements en carbures légers en distillant sur de la chaux les produits fournis par le cracking.

Cette chaux a sans doute pour effet de faire disparaître quelques constituants halogénés.

Nous avons effectué une deuxième distillation (ou rectification) des fractions ainsi obtenues en vue de leur analyse.

CHAPITRE II.

RÉSULTATS DU CRACKING

1° Cracking sur chlorure d'aluminium en présence d'acide chlorhydrique.

1° Dans les quatre premiers essais nous avons craqué une huile claire spéciale A (obtenue en atelier) avec des quantités croissantes de catalyseur : 7 %, 10 %, 12 % et 15 %. Le rendement total en carbures est voisin de 60 % par rapport à l'huile employée, il est de 62 % pour le dernier essai.

Après une simple distillation des carbures, obtenus avec 7 % de catalyseur, nous avons :

Gaz.....	10,4 %	de l'huile traitée
Carbures légers, fr. 20°-200°.....	28,1 %	
— lourds, fr. > 200°.....	26,1 %	
Résidu charbonneux.....	35 %	

2° Un essai conduit de façon semblable, avec 10 % de catalyseur, mais en distillant les carbures obtenus sur 4 % de chaux a donné :

Gaz.....	6 %	de l'huile traitée
Carbures légers, fr. 20°-200°.....	36 %	
— lourds fr. > 200°.....	21,3 %	
Résidu charbonneux.....	36,5 %	

3° L'huile épaisse B (obtenue en atelier) craquée avec 10 % de catalyseur donne 53 % de carbures totaux ; on obtient à la distillation 28,5 % de fractions légères.

4° D'autres essais, effectués avec des mélanges corres-

pendant à 2 p. d'huile claire A et 1 p. d'huile épaisse B, ont donné 60,5 % de carbures totaux (soit 25 à 30 % de fractions légères).

Dans un essai fait dans des conditions analogues, mais en distillant les carbures de cracking sur 7 % de chaux, les rendements en carbures légers ont été accrus d'une façon appréciable, nous avons obtenu :

Gaz.....	12 % de l'huile traitée
Carbures légers, fr. 20°-200°.....	41 %
— lourds, fr. > 200°.....	15,9 %
Résidu charbonneux.....	30 %

5° Avec des huiles de résine ordinaires (huiles neutres du commerce) le rendement en carbures légers est nettement inférieur, il est de 20 % ; le rendement en carbures totaux étant de 60 %.

6° En décarboxylant 900 g. de colophane sur du chlorure de zinc, nous avons obtenu 725 g. d'huile (mélange d'essence vive, d'huile A¹ et d'huile B¹) qui ont été craqués avec 12 % de chlorure d'aluminium en donnant 443 g. (61 %) de carbures totaux. Par distillation de ces carbures sur 7,5 % de chaux nous avons obtenu 36,6 % de fractions légères (de l'huile de résine).

7° Dans un autre essai nous avons voulu décarboxyler la colophane puis craquer l'huile ainsi obtenue, sans distillation, dans la même chaudière ; le rendement en carbures totaux est de 54 % (soit 33 % de fractions légères).

2° Cracking sur chlorure d'aluminium sans courant d'acide chlorhydrique.

1° Nous avons craqué des huiles obtenues au laboratoire (A¹ et B¹) par décarboxylation de la colophane sur chlorure de zinc.

Dans les deux cas les rendements en carbure totaux sont de 63 %.

En distillant ces carbures sur 7,5 % de chaux on obtient 39,7 et 41 % de fractions légères, voici le bilan pour un de ces essais :

Gaz.....	9 % de l'huile traitée
Carbures légers, fr. 20°-200°.....	41 %
— lourds, fr. > 200°.....	20 %
Résidu charbonneux.....	30 %

2° Cracking de l'huile ordinaire (huile neutre de commerce) donne 45 % de carbures totaux ; le rendement est meilleur avec un courant d'acide chlorhydrique (60 %). En distillant les carbures on obtient 16,5 % de fractions légères, malgré l'addition de la chaux.

3° Nous avons obtenu par cracking de 200 g. de l'huile déshydrogénée C (p. 37) 125 g. de carbures, soit 62,5 % de l'huile traitée.

La distillation, sans addition de chaux, nous a donné 33,5 % de fractions légères ; le bilan de l'essai est le suivant :

Gaz.....	7,5 % de l'huile traitée
Carbures légers, fr. 20°-200°.....	33,5 %
— lourds, fr. > 200°.....	27 %
Résidu charbonneux.....	30 %

4° Le cracking de l'huile claire hydrogénée (AH — 1) donne 71 % de carbures totaux, la distillation de ces carbures sur 5 % de chaux donne 48 % de fractions légères ; le bilan est le suivant :

Gaz.....	5,5 % de l'huile traitée
Carbures légers, fr. 20°-200°.....	48 %
— lourds, fr. > 200°.....	20 %
Résidu charbonneux.....	26 %

3° Cracking sur chlorure ferrique anhydre.

Nous avons fait un essai de cracking du mélange, contenant 2 p. d'huiles légères A et 1 p. d'huile épaisse B, sur

10 % de chlorure ferrique : le rendement en carbures totaux est de 92 %.

A la distillation, sans addition de chaux, il passe 9,5 % de fractions légères ; le bilan est le suivant :

Gaz.....	4,5 % de l'huile traitée
Carbures légers, fr. 20°-200°.....	9,5 %
— lourds, fr. > 200°.....	82,5
Résidu charbonneux.....	non déterminé

L'huile n'a été, en somme, que très peu touchée par ce catalyseur qui se révèle comme très peu actif.

4° Deuxième cracking des fractions lourdes.

Il était intéressant de connaître ce que donneraient, par un nouveau cracking (recyclage), les fractions distillant au-dessus de 200° obtenues dans des opérations précédentes et qui représentaient 23,4 % de l'huile initiale. Le résultat s'est montré très satisfaisant. Ces fractions distillées sur 10 % de chlorure d'aluminium ont fourni 78 % de carbures par rapport aux fractions lourdes craquées (fr. 200°).

En redistillant ces carbures sur 7 % de chaux nous avons obtenu un rendement, en fractions légères, de 8,5 %. Ce rendement étant rapporté au poids d'huile traitée (avant le premier cracking) ; le bilan complémentaire de cette deuxième opération est le suivant :

Gaz.....	3,2 % de l'huile initiale (avant le premier cracking)
Carbures légers, fr. 20°-200°.....	8,5 %
— lourds, fr. > 200°.....	8,6 %
Résidu charbonneux.....	3,0 %

Le bilan d'ensemble des deux opérations (premier cracking de l'huile de résine puis recyclage des fractions bouillant au-dessus de 200°) est donc le suivant :

1 ^{er} cracking : fractions légères	41 % de l'huile initiale (avant le premier cracking)
2 ^e — — —	8,5 %
Total.....	49,5 %

Par conséquent les deux crackings, dans les conditions optima, donnent 49,5 % des fractions légères, par rapport à l'huile employée, ou 39,5 % par rapport à la colophane.

Conclusions.

1^o Le cracking de l'huile de résine ordinaire se fait assez difficilement, le rendement en fractions légères est faible.

Les huiles spéciales A et B ou A¹ et B¹ (obtenues par action du chlorure de zinc sur la colophane) et leurs mélanges subissent le cracking avec une grande facilité en donnant de très bons rendements en carbures légers. Il en est de même pour les huiles fluides : déshydrogénée C et hydrogénée AH-1.

2^o L'influence d'un courant d'acide chlorhydrique, comme nous venons de le voir, est assez faible, son action est nette dans le cas de l'huile de résine ordinaire. Cette huile donne 60 % de carbures totaux avec l'acide chlorhydrique et 45 % seulement sans courant d'acide. Dans tous les autres cas il est préférable de ne pas employer l'acide chlorhydrique ; les rendements en carbures légers sont, dans ce cas, meilleurs.

3^o L'influence de la chaux sur la distillation des carbures de cracking est très nette, cette précaution semble relever les rendements en fractions légères et paraît nécessaire.

4^o Enfin l'influence d'un nouveau cracking (recyclage) des fractions lourdes (fr. > 200°) sur le bilan de l'opération est appréciable ; on obtient un supplément de 8,5 % en fractions légères.

CHAPITRE III

ÉTUDE DE PRODUITS OBTENUS

dans le cracking de l'huile de résine
sur chlorure d'aluminium.

A) Hydrocarbures gazeux.

Les produits gazeux, obtenus dans le cracking des huiles de résine sur chlorure d'aluminium, provenant des essais fait l'un avec un courant d'acide chlorhydrique, l'autre sans courant d'acide, ont été liquéfiés à -45° , -50° dans un mélange d'acétone-neige carbonique. L'opération a été facilitée du fait que nous avons de très petites quantités de gaz non liquéfiables.

La distillation du condensat a été faite par la technique américaine à température constante (1), nous donnons les résultats d'analyses des gaz provenant de l'essai 4 (fait avec HCl).

Nous avons analysé les trois fractions des paliers : -25° , -11° et -3° . Cette analyse a été effectuée de la même façon que celle des gaz de la décarboxylation de la colophane, dans l'appareil d'Orsat-Hann, elle a donné les résultats suivants:

Absence de carbures non saturés et du méthane,	
fraction 3 correspond à un carbure en C^3H^6	
— 9 — — — — —	en C^4H^{10}
— 15 — — — — —	en C^4H^{10}

1. Mc. Millan, *J. Inst. Petroleum Techn.*, 1936, 22, 616 ; G. H. Finley, *The Handbook of Butane-Propane Gases*, 2^e édit. publiée par Western Gas, 1935, U. S. A.

TABLEAU N° 6.

Distillation des carbures gazeux (condensat).

N° des fractions	Température d'ébullition	Quantités du gaz recueillis en litres	% du total distillé	Constituants
	°		%	
1	— 50-35	5,5	6,1	C ³ H ⁸
2	— 28	11	12,2	
3	— 25	15,5	17,2	
4	— 23	20,5	22,8	
5	— 21,5	29	32,2	
6	— 20	39	43,3	C ⁴ H ¹⁰
7	— 18	45	50	
8	— 15	50	55,5	
9	— 11	58	64,4	
10	— 9,5	62	68,8	
11	— 8	65	72,2	C ⁴ H ¹⁰
12	— 5	72	80	
13	— 4	75	82,2	
14	— 3,5	78	86,6	
15	— 3	79	87,7	
16	— 2,5	80	88,8	C ⁵ H ¹²
17	— 2	83	92,2	
18	— 1	85	94,4	
19	+ 2	87	96,6	
20	+ 3	89	98,8	
21	+ 3,5	90	100	

Les gaz obtenus se présentent, à l'analyse, comme un mélange de propane (environ 50%), de butane et d'isobutane.

B) Hydrocarbures liquides.

1° Distillation des hydrocarbures obtenus.

Les hydrocarbures de cracking ont été redistillés sur 7 % de chaux avec une colonne Dupont de 1,20 m. surmontée d'un déflegmateur, nous avons séparé ainsi les fractions distillant avant 200°, les fractions lourdes, bouillant au-dessus de 200°, ont été distillées dans le même ballon mais avec une colonne Vigreux de 35 cm.

2500 g. de l'essence (carbures totaux du cracking) pro-

venant de plusieurs essais ont été rectifiés très soigneusement.

TABLEAU, N° 7

2° Rectification des carbures de cracking.

N° des fractions	Température d'ébullition des fractions	Poids des fractions en gr.	% par rapport au produit total	n ^{17°} D	d ^{17°} 4°
	en degrés	g.	%		
1	20- 25	18	0,72	1,3550	0,6227
2	25- 30	26	1,76	1,3552	0,6300
3	30- 35	30	2,96	1,3580	0,6330
4	35- 45	10	3,36	1,3685	0,6600
5	45- 60	12	3,84	1,3800	0,6810
6	60- 65	30	5,04	1,3913	0,6990
7	65- 67	63	7,56	1,3930	0,7030
8	67- 70	43	9,28	1,4000	0,7190
9	70- 73	68	12,00	1,4040	0,7280
10	73- 75	55	14,20	1,4090	0,7417
11	75- 80	40	15,80	1,4108	0,7430
12	80- 86	47	17,68	1,4108	0,7430
13	86- 96	53	19,80	1,4122	0,7460
14	96-100	108	24,12	1,4202	0,7580
15	100-110	46,5	25,98	1,4298	0,7755
16	110-115	49	27,94	1,4300	0,7760
17	115-120	34	29,30	1,4302	0,7775
18	120-128	204	37,46	1,4350	0,7850
19	128-136	85	40,86	1,4483	0,8040
20	136-140	75	43,86	1,4500	0,8090
21	140-145	61	46,30	1,4512	0,8105
22	145-155	75	49,30	1,4563	0,8170
23	155-162	107	53,58	1,4645	0,8308
24	162-170	116	58,22	1,4720	0,8450
25	170-175	80	61,42	1,4770	0,8560
26	175-180	30	62,62	1,4815	0,8650
27	180-190	77	65,70	1,4905	0,8810
28	190-200	137	71,18	1,4930	0,8865
29	200-210	128	76,30	1,4960	0,8914
30	210-225	75	79,30	1,5000	0,8995
31	225-230	67	81,98	1,5012	0,9020
32	230-245	66	84,62	1,5060	0,9070
33	245-265	88	88,14	1,5066	0,9115
34	265-290	100	92,14	1,5108	0,9235
35	290-310	52	94,22	1,5112	0,9296
36	310-330	68	96,94		0,9306
	Pertes.....		3,06		

Dans ces conditions nous avons pu encore améliorer le rendement en fractions légères, en effet il est de 43,3 % de

l'huile de résine ou 34,6 % de la colophane, pour le premier cracking seulement.

Les résultats de cette distillation sont consignés dans le tableau N° 7. Le mélange est assez complexe, la courbe de la distillation présente peu de paliers néanmoins nous avons pu faire les déterminations physico-chimiques et l'identification de carbures.

Caractéristiques de produits de cracking.

1° Les caractéristiques de produit brut, avec rectification, sont les suivantes :

$n_D^{20} = 1.4434$	$d^{20} = 0.8078$
Carbures saturés.....	55 %
— aromatiques.....	35 %
— non saturés.....	10 %
Pouvoir rotatoire.....	0

A la distillation, la majeure partie des hydrocarbures saturés passe avant 200°, ainsi la fraction 28 (éb. 190°-200°) (p. 68) contient encore 39 % de ces carbures.

a) L'essence légère (fr. 20°-200°, obtenu par rectification de ce produit brut, p. 68) a comme constantes :

$n_D^{20} = 1.4010$	$d^{20} = 0.7250$
Pouvoir rotatoire.....	0
Carbures saturés.....	71 %
— aromatiques.....	24 %
— non saturés.....	5 %

La détermination de l'indice d'octane a donné les valeurs 85 et 90 pour deux échantillons de cette essence.

b) Les fractions lourdes (fr. > 200°, p. 86), possèdent les caractéristiques :

$n_D^{20} = 1.4310$	$d^{20} = 0.9168$
Pouvoir rotatoire.....	0
Carbures saturés.....	37 %
Mélange de carbures.....	63 %
(aromatiques et non saturés).	

2° Il est intéressant à remarquer que le cracking de l'huile déshydrogénée C donne également plus de carbures saturés que de carbures aromatiques, voici les constantes de l'essence brute (carbures totaux de cracking) avant sa distillation :

$n_D^{20} = 1.4460$	$d^{20} = 0.8560$
Pouvoir rotatoire.....	0
Carbures saturés.....	65 %
— aromatiques.....	29 %
— non saturés.....	6 %

3° Le produit brut, provenant du cracking de l'huile hydrogénée AH-1, possède les constantes :

$n_D^{43} = 1.4575$	$d^{13} = 0.8100$
Pouvoir rotatoire.....	0
Carbures saturés.....	80 %
— aromatiques.....	14 %
— non saturés.....	6 %

Après distillation on trouve :

a) L'essence légère :

$n_D^{45} = 1.4115$	$d^{13} = 0.7350$
Pouvoir rotatoire.....	0
Carbures saturés.....	83 %
Mélange de carbures.....	17 %
(aromatiques et non saturés).	

b) La fraction lourde (fr. > 200°) :

$n_D^{43} = 1.4915$	$d^{13} = 0.8850$
Pouvoir rotatoire.....	0
Carbures saturés.....	57 %
Mélange de carbures.....	43 %
(aromatiques et non saturés).	

CHAPITRE IV.

ANALYSE DE PRODUITS LIQUIDES.

Méthodes d'analyses des hydrocarbures liquides.

L'analyse physique ou chimique d'un mélange d'hydrocarbures liquides a pour objet la détermination de ses constituants, souvent très nombreux, carbures aromatiques, éthyléniques, acycliques saturés et cyclaniques.

Les méthodes chimiques ne conduisent pas toujours à la solution du problème, en particulier, dans le cas des essences qui sont souvent des mélanges complexes ; la même fraction chimiquement isolable contient généralement plusieurs et souvent un grand nombre de constituants. Dans ces cas les méthodes physiques semblent être les plus sensibles.

Ces méthodes physiques sont assez nombreuses. Nous avons appliqué plus particulièrement ici, celle qui utilise l'effet Raman.

1^o Spectrographie Raman.

L'effet Raman, qui depuis douze ans a reçu des applications aussi nombreuses que variées, rend d'incalculables services dans l'analyse des mélanges organiques.

M. G. Dupont, en particulier, a montré (1) que l'on pouvait utiliser ce phénomène en chimie organique pour résoudre les problèmes suivants :

1^o l'identification des corps purs ;

1. M. G. Dupont, *Bull. Soc. Chim. Belge*, 1936, p. 37.

2° la détermination de la nature des fonctions chimiques ;

3° l'étude de l'isomérisie (en particulier l'isomérisie cis-trans) ;

4° l'analyse qualitative ;

5° la découverte de nouveaux composés chimiques ;

6° l'étude de la structure des corps ;

7° le contrôle de la pureté des corps et la nature de l'impureté ;

8° enfin, l'analyse quantitative (1).

M. G. Dupont et ses collaborateurs (2) ont montré les possibilités d'application de l'effet Raman à l'analyse qualitative des mélanges terpéniques.

Andant (3) a appliqué cette méthode à l'analyse qualitative des essences de pétrole.

M. G. Dupont et R. Dulou l'ont appliqué pour doser quantitativement l'alcool butylique secondaire dans les alcools propyliques de fermentations (1).

R. Sips (4) a appliqué l'effet Raman à l'analyse quantitative des mélanges de produits chlorés.

Pour entreprendre une étude spectrographique d'une essence il faut avoir des spectres Raman des hydrocarbures purs que l'on peut rencontrer dans le mélange.

A l'heure actuelle, le tableau des constantes Raman s'il n'est pas encore complet est toutefois suffisant pour entreprendre une telle étude.

1. G. Dupont et R. Dulou, C. R., 1935, 201, p. 219 ; *Bull. Soc. Chim.* 1936, pp. 219, 348 et 368.

2. G. Dupont, P. Daure et J. Allard, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, p. 1401 ; G. Dupont, P. Daure et J. Lévy, *Bull. Soc. Chim.*, 1932, p. 921 ; G. Dupont, J. Lévy et Mlle Marot, *Bull. Inst. Pin.*, 1932, pp. 38-61 ; G. Dupont et Gachard, *Bull. Soc. Chim.*, 1932, p. 1579 ; G. Dupont, J. Lévy et Mlle Marot, *Bull. Soc. Chim.*, 1933, p. 393.

3. Andant, *Chim. et Ind.*, XII^e Congrès, 1932, p. 480. C. R. 1938, 206, 1294.

4. R. Sips, *Chim. et Ind.*, XV^e Congrès, 1935, p. 525.

On sait que, dans tous les spectres Raman des hydrocarbures, de tel ou tel groupe, on retrouve avec des intensités sensiblement égales certaines raies caractéristiques de chaque groupe. La présence dans un spectre nouveau de certaines raies indiquera qu'on a un tel ou tel groupe de carbures.

Dans les spectres Raman des hydrocarbures cyclaniques, du même nombre d'atomes de carbone que les carbures acycliques correspondant, on remarque de fortes raies dans la région de 1200 (1188, 1270, 1293). Il en est de même, pour les carbures cycléniques (1205, 1220, 1292), avec, en plus, une raie correspondant à la double liaison (1).

Guillemonat (2) a montré qu'une substitution sur les carbures cycléniques a une influence sur la raie de la double liaison ; une substitution en α de la double liaison abaisse la fréquence, tandis qu'une substitution en β l'augmente.

Le noyau benzénique se traduit par cinq raies caractéristiques, presque toutes intenses, de fréquences 616, 1000, 1166, 1595, et 3059 cm^{-1} ; dont les raies 1000 et 3059 sont les plus intenses et peuvent suffire à caractériser ce groupe d'hydrocarbures.

Quand on fixe un ou plusieurs radicaux CH^3 sur les carbures aromatiques ou hydroaromatiques on remarque la raie caractéristique de fréquence 2920 à 2940. Le noyau étant plus ramifié les raies correspondant aux radicaux CH^3 sont plus nettes et plus nombreuses.

Les spectres Raman des carbures aryléthyléniques, étudiés par Lespieau et Bourguel, montrent ordinairement deux raies principales de fréquences 1600 et 1630 cm^{-1} . La

1. E. Canals, M. Godchot et G. Cauquil, C. R., 1932, 194, pp. 176 et 1574 ; M. Godchot, *Bull. Soc. Chim.*, 1934, p. 1153 ; A. Guillemonat, Thèse 1938, Paris.

2. A. Guillemonat et G. Chuirdoglu, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, p. 1255.

première est caractéristique du noyau et la seconde de la chaîne.

Cet aperçu nous montre que dans les spectres des hydrocarbures de divers groupes les fréquences caractéristiques des uns et des autres sont nettement différentes.

Les considérations précédentes permettent donc de déceler les espèces suivantes de carbures : saturés linéaires, éthyléniques, à noyau benzénique et à noyau cyclanique.

2. Analyse chimique de divers groupes d'hydrocarbures.

En appliquant les méthodes connues pour la détermination de l'insaturation d'une essence de pétrole (méthodes de Hanus, de Hübl et de Dubovitch) nous avons trouvé des résultats discordants entre deux analyses pour la même fraction.

La méthode d'analyse quantitative des carbures aromatiques (1) nous a donné également des résultats incertains, en plus elle est longue et délicate. Nous avons donc recherché une méthode plus facile et plus sûre ; Ipatieff (p. 17 ; 3) emploie l'action de l'acide sulfurique concentré. Nous avons été conduit à appliquer la méthode de Kattwinkel (2) qui nous a donné des résultats les plus sûrs.

Le principe est le suivant : dans un mélange contenant les carbures saturés, aromatiques et non saturés on absorbe, par un premier réactif, les carbures aromatiques et éthyléniques, puis sur un deuxième échantillon, par un autre réactif, on fixe les éthyléniques seuls. La différence entre ces deux déterminations donne la proportion de carbures aromatiques.

1. Kling, *Méthodes actuelles d'expertises*, t. 2, p. 292.

2. Kattwinkel, *Brenstoff Chem.*, 1927, 8, 353 ; voir également : *Chim. et Ind.*, 1935, 1, 550.

Les réactifs nécessaires sont :

- | | |
|--|-------------------|
| 1) H^2SO^4 ($d = 1.84$)..... | 100 cm^3 |
| P^2O^5 | 30 g. |

Ajouter P^2O^5 par petites portions dans l'acide sulfurique, en agitant et refroidissant le mélange.

- | | |
|--|-------------------|
| 2) H^2SO^4 ($d = 1.84$)..... | 100 cm^3 |
| H^3BO^3 | 5 g. |

Opérer comme précédemment mais sans refroidissement.

Mode opératoire.— Agiter, pendant 5 min. environ, 10 cm^3 de l'essence avec 30 cm^3 du mélange absorbant dans une éprouvette graduée de 50 cm^3 pourvue d'un robinet rodé et fermée par un bouchon rodé.

Supposons que l'absorption, par le réactif 1, soit de $x \text{ cm}^3$; la première détermination nous donne donc le volume :

$$10 - x = a \text{ cm}^3 \text{ de carbures saturés.}$$

Dans une deuxième absorption, par le réactif 2 sur une autre prise de l'essence, la diminution du volume sera de $y \text{ cm}^3$. Cette deuxième détermination nous donnera donc le volume :

$$(y \text{ cm}^3) \text{ de carbures éthyléniques.}$$

Les carbures aromatiques sont donnés par la différence :

$$x - y = b \text{ cm}^3.$$

La lecture du volume des hydrocarbures non absorbés se fait au bout de 2 à 3 heures.

Les vérifications par cette méthode sur des mélanges connus ont montré qu'elle donne de bons résultats, si les proportions des réactifs sont convenables.

Ainsi, sur un mélange préparé au laboratoire, contenant :

Cyclohexane.....	60 cm ³
Hexène.....	12 cm ³
Benzène.....	28 cm ³

une première absorption, par le réactif 1, donne pour une prise de 10 cm³ diminution du volume 4,1 cm³.

Carbures saturés : $10 - 4,1 = 5,9$ soit 59 %.

Deuxième absorption, par le réactif 2, donne pour une autre prise de 10 cm³, diminution de volume 1,3 cm³.

Carbures éthyléniques 13 %.

Carbures benzéniques : $4,1 - 1,3 = 2,8$ soit 28 %.

Mais, des précautions particulières sont nécessaires pour obtenir, dans certains cas, des résultats corrects ; ainsi dans les essais faits sur le mélange suivant :

Amylène.....	40 cm ³
Benzène.....	20 cm ³
Triméthylbenzène.....	10 cm ³
Cyclohexane.....	30 cm ³

La première absorption, par le réactif 1, correspond à une diminution de 7,7 cm³, ce que indiquerait une proportion de carbures saturés de 23 %.

La deuxième absorption, par le réactif 2, correspond à une diminution de volume : 5,25 cm³.

Carbures éthyléniques.....	52,5 %
Carbures benzéniques.....	24,5 %

On voit que pour ce deuxième mélange, les résultats ne correspondent pas à la réalité. On obtiendra, au contraire, un résultat correct si on abaisse convenablement, par dilution, la proportion des carbures éthyléniques.

C'est ainsi qu'en prenant 5 cm³ du mélange et en le diluant dans son volume de cyclohexane, on trouve :

Première diminution.....	3,6 cm ³
Deuxième diminution.....	2,05 cm ³

Ce qui donne comme composition de l'échantillon initial :

Carbures saturés	28 %
— éthyléniques.....	41 %
— benzéniques.....	31 %

Il en résulte que pour doser correctement le mélange de carbures éthyléniques et benzéniques dans une essence, il faut que leur taux ne dépasse pas 35 % ; avec les mélanges riches en benzéniques et éthyléniques, il faut diluer, par un carbure saturé afin d'abaisser la teneur en liquide absorbable au-dessous de 35 %.

Pour les mélanges contenant 90 % et plus de carbures saturés, on peut utiliser la moitié du volume indiqué, soit 5 cm³.

L'avantage de cette méthode est son extrême simplicité et sa rapidité.

La précaution à prendre : la dilution des mélanges contenant plus de 30 % de carbures absorbables, est nécessaire à deux points de vue :

1^o Eviter, ou tout au moins diminuer, l'échauffement résultant de la sulfonation et de la polymérisation ;

2^o Améliorer la précision de la lecture.

En effet, les carbures éthyléniques, s'ils sont contenus en assez grande quantité dans l'essence, se polymérisent en augmentant la viscosité du mélange réactif, par conséquent, la séparation de carbures non absorbés se fait très mal et incomplètement.

En prenant la précaution indiquée, l'absorption se fait sans échauffement, la séparation est facile tout en augmentant la précision du dosage.

Analyse de divers hydrocarbures dans les produits rectifiés.

Dans chaque fraction, du produit rectifié, nous avons pu déterminer par la méthode indiquée (p. 74) les proportions

respectives des hydrocarbures saturés, aromatiques et non saturés ; les résultats de ces déterminations, ainsi que la nature des hydrocarbures, sont résumés dans le tableau n° 8.

A la distillation la grande partie des carbures saturés passe en tête. Voici un autre exemple de la distillation des carbures provenant d'un essai fait sans courant d'acide.

Fract.	60°- 80° — 150°-180° — 180°-200°	Hydrocarbures aromatiques et non saturés	
		saturés	pour 100 de la fraction
		90 %	10 %
		50 %	50 %
		40,5 %	59,5 %

Le cracking de l'huile déshydrogénée donne également les carbures saturés légers, après distillation on trouve :

Fract.	30°- 50° — 85°- 95° — 170°-200°	Hydrocarbures aromatiques et non saturés	
		saturés	pour 100 de la fraction
		97 %	3 %
		92 %	8 %
		57 %	33 %

TABLEAU N° 8.

Analyses des hydrocarbures dans les produits rectifiés.

N° des fractions	Carbures aromatiques		Carbures saturés		Carbures non saturés	
	% de la fraction	Constituants principaux	% de la fraction	Constituants principaux	% de la fraction	Constituants principaux
2	—	—	94	Isopentane et pentane	6	—
5	—	—	93	id.	7	—
7	—	—	93	Isohexane et dipropyle	5	Cyclohexène
12	10	Benzène	85	Cyclohexane	8	Méthylcyclohexène
16	16	Toluène	76	—	11	Diméthylcyclohexène et l'éthylcyclohexène
18	22	—	67	Diméthylcyclohexanes (Ethylcyclohexane)	10	Isopropylcyclohexène
20	35	Xylènes	55	Isopropylcyclohexane et l'éthylcyclohexane	10	Id.
22	40	Cumène	50	Id.	10	Id.
24	49	Triméthylbenzènes	41	Triméthylcyclohexane	9	Menthènes
28	52	Tétraline	39	Menthanes	39	Décaline
32	60	Méthyltétraline (?)	35	Décaline	5	Méthylnaphtalènes (?)
				Méthylidécaline (?)		

L'analyse des hydrocarbures dans les fractions distillées provenant du produit de cracking de l'huile hydrogénée donne les résultats suivants :

Fract.	25°- 30° — 80°-110° — 180°-200°	Hydrocarbures saturés aromatiques et non saturés	
		pour 100 de la fraction	
		100 %	—
		90 %	10 %
		63 %	37 %

Identification des hydrocarbures liquides par la spectrographie Raman.

Nous avons pu grouper les fractions par paliers de la façon suivante :

1 ^{er} palier :	fractions 1, 2, 3.....	1,8 % de l'huile de résine
2 ^e —	— 6, 7, 8, 9.....	4,8 % initiale
3 ^e —	— 11, 12, 13.....	3,4 %
4 ^e —	— 15, 16, 17.....	3 %
5 ^e —	— 20, 21, 22.....	5 %
6 ^e —	— 24, 25	4,5 %
7 ^e —	— 27, 28, 29	8,1 %
8 ^e —	— 30, 31, 32, 33	7 %
9 ^e —	— 34, 35	3,6 %

Nous avons fait deux spectres Raman pour chacune des fractions suivantes : 2, 5, 7, 12, 18, 20, 22, 24, 28, 32.

1^o Le spectre de la fraction brute (c'est-à-dire du mélange de carbures saturés, aromatiques et non saturés), désigné par le numéro de la fraction suivi de la lettre a.

2^o Le spectre des carbures saturés de la même fraction (séparés des benzéniques et éthyléniques par sulfonation au moyen du réactif n° 1, p. 75), désigné par le numéro de la fraction suivi de la lettre b.

Il est à noter que les spectres des fractions 2a et 5a (spectres des fractions brutes) ne contiennent pas de raies

éthyléniques, ce qui est en accord avec les résultats de dosage.

Nous avons pu identifier, dans les spectres Raman de ces fractions, les hydrocarbures suivants :

Fraction 2 *a* (éb. 25°-30°) : isopentane (éb. 28°-31° ; $n_D^{40} = 1.3532$ $d^{19} = 0.6207$), pentane (éb. 34°-36° ; $n_D^{20} = 1.3577$ $d^{20} = 0.6260$).

Fraction 5 *a* (éb. 45°-60°) : isopentane, on remarque également plusieurs raies de pentane et d'éthyl-2-butane.

Fract. 7 *a* (éb. 65°-67°) : méthyl-2-pentène-2 (éb. 66° ; $n_D^{20} = 1.3595$ $d^{20} = 0.6600$).

Fract. 7 *b* : probablement mélange d'isohexane et de di-propyle (on remarque plusieurs raies de ces corps).

Fract. 12 *a* (éb. 80°-86°) : benzène (éb. 79°-80° ; $n_D^{20} = 1.5002$ $d^{20} = 0.8685$), cyclohexène (éb. 83° ; $n_D^{20} = 1.4464$ $d^{20} = 0.8112$).

Fract. 12 *b* : cyclohexane (éb. 79°-80° ; $n_D^{20} = 1.4264$ $d^{20} = 0.7830$).

Fract. 16 *a* (éb. 110°-115°) : toluène (éb. 110-111° ; ($n_D^{20} = 1.4998$ $d^{20} = 0.8577$), méthylcyclohexène (éb. 111°-112° ; $n_D^{20} = 1.4496$ $d^{20} = 0.8099$), on remarque également plusieurs raies d'éthylcyclohexène.

Fract. 16 *b* : méthylcyclohexane (éb. 101° ; $n_D^{20} = 1.4254$ $d^{20} = 0.7693$) en petite quantité.

Fract. 18 *a* (éb. 120°-128°) : diméthylcyclohexènes :
diméthyl 1,3 (éb. 124°-125° ; $n_D^{20} = 1.4487$ $d^{20} = 0.8006$),
— 2,4 (éb. 127°-128° ; $n_D^{20} = 1.4450$ $d^{20} = 0.7998$),
et probablement l'éthylcyclohexane.

Fract. 18 *b* : mélange de diméthylcyclohexanes :
diméthyl 1,1 (éb. 125° ; $n_D^{17} = 1.4310$ $d^{17} = 0.7851$),
diméthyl 1,2 (éb. 124°-126° ; $n_D^{20} = 1.4312$ $d^{20} = 0.7860$),
diméthyl 1,3 (éb. 118°-121° ; $n_D^{20} = 1.4255$ $d^{20} = 0.7740$),
diméthyl 1,4 (éb. 119° ; $n_D^{20} = 1.4215$ $d^{20} = 0.7700$) et pro-

blement l'éthylcyclohexane (éb. 129° - 134° ; $n_D^{20} = 1.4324$ $d^{20} = 0.7840$).

Fract. 20 *a* (éb. 136° - 140°) : mélange de xylènes : ortho (éb. 144° ; $n_D^{20} = 1.5027$ $d^{20} = 0.8805$), méta (éb. 139° ; $n_D^{20} = 1.5000$ $d^{20} = 0.8642$), para (éb. 138° ; $n_D^{20} = 1.4987$ $d^{20} = 0.8611$) et de petites quantités d'isopropylcyclohexène et d'éthylcyclohexène.

Fract. 20 *b* : isopropylcyclohexane (éb. 150° - 153° ; $n_D^{20} = 1.4336$ $d^{20} = 0.8000$) et éthylcyclohexane (éb. 134° ; $n_D^{20} = 1.4324$ $d^{20} = 0.7840$).

Fract. 22 *a* (éb. 145° - 155°) : cumène ou isopropylbenzène (éb. 152° ; $n_D^{20} = 1.4945$ $d^{20} = 0.8630$) et isopropylcyclohexène.

Fraction 22 *b* : mélange d'isopropylcyclohexane et de propylcyclohexane (éb. 145° - 150° ; $n_D^{20} = 1.4380$ $d^{20} = 0.8100$) et probablement triméthylcyclohexanes.

Fract. 24 *a* (éb. 162° - 170°) : en proportions à peu près égales trois triméthylbenzènes : mésitylène (éb. 164° - 165° ; $n_D^{20} = 1.4990$ $d^{20} = 0.8634$), pseudo-cumène (1, 2, 4) (éb. 167° - 170° ; $n_D^{20} = 1.4995$ $d^{20} = 0.8760$), hémiméllitène (1, 2, 3) (éb. 174° ; $n_D^{20} = 1.500$ $d^{20} = 0.8810$) ainsi que menthène (éb. 167° ; $n_D^{20} = 1.4524$ $d^{20} = 0.8122$).

Fract. 24 *b* : mélange de méthylisopropylcyclohexanes : ortho (éb. 171° ; $n_D^{20} = 1.4470$ $d^{20} = 0.8135$), méta (éb. 166° ; $n_D^{20} = 1.4358$ $d^{20} = 0.7947$), para (éb. 165° ; $n_D^{20} = 1.4450$ $d^{20} = 0.8040$).

Les trois isomères répondant à cette composition sont les carbures saturés correspondant aux terpènes monocycliques, désignés souvent sous le nom générique de menthanes.

Nous avons déshydrogéné les carbures de cette fraction sur le charbon palladié (p. 84) ; dans le spectre de la fraction déshydrogénée on voit apparaître les raies de cymène et de menthènes. Ces résultats confirment donc la pré-

sence de menthanes comme carbures saturés de cette fraction.

Fract. 28 *a* (éb. 190°-200°): mélange de tétraline ou tétrahydronaphtalène (éb. 200°-205°; $n_D^{20} = 1.5434$ $d^{20} = 0.9740$) et de décaline.

Fract. 28 *b*: décaline ou décahydronaphtalène (éb. 195°-200°; $n_D^{20} = 1.4795$ $d^{20} = 0.8865$).

Fract. 32 *a* (éb. 230°-245°): probablement mélange de méthyltétraline et de méthyldécaline.

CHAPITRE V.

DÉSHYDROGÉNATION DES CARBURES SATURÉS

Nous venons de voir que les produits du cracking de l'huile de résine (huiles spéciales A, A¹, B, B¹ et leurs mélanges) sur le chlorure d'aluminium sont surtout les carbures hexahydroaromatiques plus ou moins ramifiés. Il nous a paru intéressant d'essayer de passer des carbures cyclaniques aux carbures benzéniques correspondants par les méthodes usuelles de déshydrogénation (1).

Comme catalyseur nous avons employé :

- a) le charbon palladié, suivant Zélinisky (2) ;
- b) l'alliage Ni — Cu, préparé par l'action de la soude sur l'alliage Al — Ni — Cu.

Les résultats de ces essais sont résumés dans le tableau N° 9.

La vitesse de passage était de I à II gouttes par deux secondes et la température de la réaction de 350° à 450°, suivant les cas, exceptionnellement 500° pour l'essai N° 2 bis (2^e passage).

La déshydrogénation a été faite dans un tube en pyrex rempli de catalyseur. Les quantités des hydrocarbures benzéniques, éthyléniques et saturés ont été déterminées, avant et après le passage, par la méthode indiquée p. 74.

1. Zélinisky et collaborateurs, *Ber.*, 1911, p. 3121 ; 1923, p. 787 et 1249.

2. Zélinisky et collaborateurs, *Ber.*, 1926, p. 2580 ; 1925, p. 1295.

On remarquera que le taux de déshydrogénation avec les catalyseurs utilisés est faible ; nous avons obtenu le meilleur rendement en carbures aromatiques avec la fraction 24b, correspondant aux méthylisopropylcyclohexanes.

TABLEAU N° 9.

Essais de déshydrogénation des carbures saturés.

Catalyseurs employés	N° des essais	Fractions utilisées	Teneur en carbures avant la déshydrogénation			Teneur en carbures après la déshydrogénation			Taux de déshydrogénation	
			Saturés	Benzéniques	Ethyléniques	Saturés	Benzéniques	Ethyléniques	Benzéniques	Ethyléniques
			%	%	%	%	%	%	%	%
Alliage de Ni-Cu	1	Fraction 24 b, Eb. : 162°-170° (p. 68).	100	—	—	70	16	14	16	14
	2	Fraction 60° - 100° de l'essai n° 4 (p. 62).	70	20	10	67	22	11	3	1,5
	2 bis	id.	67	22	11	58	22	20	0	13,5
	3	Fraction 100° - 150° de l'essai n° 4 (p. 62).	63	25	12	55	30	15	8	4,7
	4	Fraction 60°-80° de l'essai n° 1 (p. 62)	90	6,5	3,5	89	8,5	2,5	2,2	— 1,1
	4 bis	id.	89	8,5	2,5	84,5	13,5	2	5,6	— 0,6
	5	Fraction 100°-150° de l'essai n° 1 (p. 62).	72	23	5	68	26	6	4,1	1,4

Dans le spectre de la fraction 24b déshydrogénés nous trouvons les raies du cymène et d'un p. menthène.

Après un passage de cette fraction à 450° nous trouvons :

Carbures saturés (menthanes).....	70 %
— benzéniques (cymène).....	16 %
— non saturés (menthènes).....	14 %

Nous avons fait également l'analyse des gaz obtenus

pendant la déshydrogénation des carbures saturés (ou du mélange primitif : carbures saturés, benzéniques et non saturés).

Les résultats de ces analyses sont exposés au tableau N° 10.

On remarque que la quantité d'hydrogène varie entre 29 et 34 %, exceptionnellement pour un seul essai elle est de 56 %.

Par contre, la proportion du méthane est deux fois supérieure à celle de l'hydrogène et varie entre 64,5 et 67 % (40 % pour un seul essai).

Brodski (1) indique qu'il a obtenu des gaz de la déshydrogénation contenant environ 80 % d'hydrogène.

V. N. Ipatieff et V. I. Komarowsky (2) ont obtenu, par déshydrogénation du cyclohexane sur un mélange de Ni — Al²O³, les produits suivants :

1° gaz contenant 29 % d'hydrogène et 71 % de méthane ;

TABLEAU N° 10.

**Gaz recueillis pendant la déshydrogénation
des carbures saturés.**

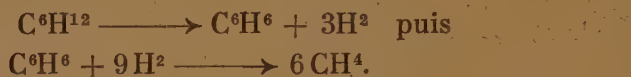
N° des essais	Fractions utilisées	Quantité d'H dans le mélange gazeux	Quantité de CH ⁴ dans les gaz	Gaz absorbés par l'eau de brome	Gaz absorbés par Cu ² Cl ² ammoniacal
1	Fraction 24 b	30	67	2	1
4	Fraction 60°-80° de l'essai n° 1	56	40	2	1
	2° passage	29	65,5	1,5	4
5	Fraction 100°-150° de l'essai n° 1	34	64,5	0	1,5

1. Brodski, Thèse Bordeaux, 1938, p. 115.

2. V. N. Ipatieff et V. I. Komarowsky, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, I, 923.

2° un liquide contenant : 21,5 % de cyclohexane, 71,5 % de benzène et 7 % de toluène (1).

Il n'est pas surprenant de trouver du méthane dans nos gaz, déjà Sabatier et Senderens (2) ont signalé qu'une partie du cyclohexane, par exemple, se transforme en méthane sous l'action de l'hydrogène formé au cours de la réaction :



Cette réaction est plus accentuée avec les carbures cyclaniques substitués.

Il paraît, par conséquent, difficile de passer des hydrocarbures aromatiques saturés aux carbures benzéniques correspondants.

C) Etude des hydrocarbures du deuxième cracking des fractions lourdes.

Les carbures provenant du cracking des fractions lourdes (bouillant au-dessus de 200°) ont été distillés avec une colonne Vigreux de 50 cm., en présence de 4 % de chaux vive.

Les résultats de cette distillation sont consignés dans le tableau n° 11.

Comme pour tous les autres essais nous avons seulement deux paliers importants, le premier correspondant à la fraction 180°-210° environ 18 %, et le second à la fraction 210°-240°, environ 10 %. Nous avons fait le spectre Raman de la fraction 180°-200°, son étude nous montre que cette fraction est un mélange de tétraline et de décaline.

La fraction 210°-240° correspond probablement à leurs dérivés méthylés (méthyltétraline et méthyldécaline).

1. N. Zélinisky et Chuikine, C. R. de l'U. S. S. R., 1934, 3, 255.

2. Sabatier et Senderens, *Ann. Ch.*, 1905, t. 4, p. 363.

TABLEAU N° 11.

Cracking de la fraction bouillant au-dessus de 200°.

Distillation de carbures de cracking.

N° des fractions	Températures d'ébullition	% du total distillé	$n_D^{18^\circ}$	$d_4^{18^\circ}$
	°	%		
1	20- 30	2,52	—	—
2	30- 60	6,14	1,3720	0,6560
3	60- 80	8,34	—	—
4	80-100	10,22	1,4208	0,8080
5	100-150	19,98	1,4560	0,8180
6	150-180	30,37	1,4755	0,8340
7	180-200	46,49	1,4820	0,8542
8	200-228	56,72	1,4872	0,8661
9	228-240	65,85	1,4910	0,8832
10	240-255	76,08	1,4968	0,8975
11	255-275	84,89	1,5042	0,9130
12	275-280	88,82	1,5111	0,9285
13	280-295	94,49	—	0,9394
14	Gaz et pertes	5,51	—	—

D) Etude du résidu charbonneux.

A la fin du cracking, après distillation des carbures, il reste dans la chaudière un résidu charbonneux gras au toucher, par suite de la présence de petites quantités de produits huileux, ne brûlant que difficilement avec une flamme fuligineuse.

On peut en extraire par des solvants tels que le benzène, l'alcool ou par entraînement à la vapeur d'eau une petite quantité d'une huile fluorescente qui ne donne pas de réaction avec l'acide picrique. Dans un essai, fait avec l'acide chlorhydrique, nous avons obtenu un complément de 2 % de produit huileux (par rapport à l'huile initiale).

Dans un autre essai, fait sans l'acide chlorhydrique, nous avons pu extraire du résidu charbonneux un complément en huile de 3 % environ. Du résidu charbonneux, provenant du cracking de l'huile claire hydrogénée AH-I, nous

avons pu entraîner à l'eau 2,5 % d'huile (par rapport à l'huile initiale).

Sur les parois du réfrigérant et de l'ampoule à décanter on remarque un dépôt rouge-violet, qui se décompose sous l'action de l'eau en donnant un produit huileux. C'est vraisemblablement la combinaison organométallique de chlorure d'aluminium avec l'huile de résine. Le résidu charbonneux pourrait servir à préparer du charbon actif ; après la séparation des produits liquides, ce résidu est lavé à l'acide, pour éliminer le catalyseur qui reste, puis à l'eau jusqu'à ce que l'eau de lavage soit neutre, ensuite on calcine en creuset fermé au moufle. On obtient ainsi 44 à 48 % de matière fixe.

Un essai de décoloration fait avec une solution de bleu de méthylène à 0,1 % a donné les résultats suivants :

- 1° à froid, la solution de bleu de méthylène 50 cm³, additionné de 0,35 g. de charbon, ainsi préparé, la décoloration se fait au bout de plusieurs heures.
- 2° A chaud, avec les mêmes quantités qu'à froid, la décoloration se fait au bout de trois à quatre minutes.

Interprétation des résultats.

Nous venons de voir que le cracking des huiles de résine spéciales (voir p. 78) donne un mélange de carbures hydroaromatiques saturés, non saturés et aromatiques, tous plus ou moins substitués.

Les constituants principaux de l'huile de résine gardent le même squelette que les acides résiniques de la colophane, leur rupture conduit à un mélange des dits carbures avec prédominance de carbures hexahydroaromatiques plus ou moins ramifiés.

Dans tous les essais, pour différents types d'huiles, nous rencontrons un palier assez important correspondant à la fraction 180°-200°, contenant un mélange de décaline et

de tétraline. Ce sont les principaux produits du cracking des huiles de résine.

Nous avons vu, dans la première partie (p. 13), que l'action de chlorure d'aluminium sur les molécules organiques est assez complexe, il est difficile de donner en détail le mécanisme de cracking.

On pourrait expliquer ce cracking catalytique, sur chlorure d'aluminium, par la formation d'une combinaison organométallique instable.

Récemment, G. Schroeter (1) a indiqué une combinaison de chlorure d'aluminium avec la tétraline, l'auteur a opéré avec 2 % de $AlCl_3$ à 70° . Le composé organométallique formé agissant sur une nouvelle molécule de tétraline donne l'octohydroanthracène, l'octohydrophénanthrène et le benzène.

On pourrait penser que le chlorure d'aluminium agit de la même façon, sur les constituants principaux de l'huile de résine, l'abiétène et l'octohydrorétène, en donnant une combinaison instable qui se décompose avec formation de décaline et de tétraline. Le chlorure d'aluminium ouvre un des noyaux de ces corps en donnant les carbures hexahydroaromatiques et aromatiques substitués tels que : l'éthyl-, le propyl-, l'isopropyl- ; le méthyléthyl-, le méthylisopropyl-cyclohexanes (ou benzènes). Ces carbures s'isomérisent, sous l'action de chlorure d'aluminium comme l'ont montré Stratford (p. 14 ; 3) et Ipatieff (p. 15 ; 2), respectivement en diméthyl-, triméthyl-cyclohexanes (ou benzènes), ou encore par perte des chaînes latérales donnent le méthyl-, l'éthyl- et isopropyl-cyclohexanes (ou benzènes),

La quantité de carbures benzéniques légers est faible on pourrait attribuer leur origine, en partie tout au moins, aux produits d'oxydation de la colophane. Nous avons d'ailleurs mentionné, dans la première partie, la composition de l'essence vive donné par Renard.

1. Schroeter, *Ber.*, 1924, 57, 2003 ; 1927, 60, 2037.

Conclusions générales.

1° Au cours de ce travail nous avons étudié la décarboxylation de la colophane, en présence de chlorure de zinc ; nous avons pu constater que ce catalyseur ne change pas l'allure de la réaction en ce qui concerne la composition des gaz formés, mais abaisse considérablement la température de la décarboxylation et donne des huiles de propriétés quelque peu différentes. Les résultats d'analyses des gaz nous ont incités à faire la décarboxylation d'un certain nombre d'acides de divers types, nous avons constaté que : quel que soit l'acide, la décarboxylation se fait en gros de la même façon ; l'oxyde de carbone se trouve, dans le mélange gazeux, en quantité prédominante ; ensuite viennent les carbures saturés gazeux (leur proportion dépend des conditions opératoires, ces carbures correspondent à un produit de décarboxylation dont une partie provient d'un cracking partiel) et le gaz carbonique. Les rendements en produits de la décarboxylation varient fortement : les acides primaires sont faiblement décarboxylés (20 %), les acides secondaires avec un rendement de 40 à 50 % environ et les acides tertiaires presque quantitativement.

2° Nous avons hydrogéné les huiles de résine (obtenues par la décarboxylation de la colophane en présence de chlorure de zinc) ; les huiles légères hydrogénées pourraient être employées dans les transformateurs et les huiles épaisses hydrogénées comme huiles de graissage.

3° Le but principal de ce travail est l'étude du cracking, en phase liquide, des huiles de résine de divers types :

- 1° de l'huile ordinaire (huile neutre du commerce) ;
- 2° des huiles obtenues par action de chlorure de zinc sur la colophane ;
- 3° de l'huile obtenue par action de l'anhydride phosphorique sur la colophane, qui était déshydrogénée sur l'alliage Ni — Cu ;
- 4° de l'huile hydrogénée (AH — 1).

Le cracking de ces huiles donne trois catégories :

- 1° des hydrocarbures saturés gazeux ;
- 2° des hydrocarbures liquides (mélange de carbures hydroaromatiques saturés, non saturés et aromatiques) ;
- 3° du charbon.

Les hydrocarbures liquides donnent par distillation :

- a) une essence passant entre 20° et 200°, avec un rendement de 36 à 41 % ;
- b) des huiles passant entre 200° et 330°, avec un rendement de 20 %.

Les proportions de ces produits varient avec la nature des huiles de résine et la quantité du catalyseur ; la suppression de l'acide chlorhydrique dans le cracking améliore les rendements.

Nous avons constaté que les rendements maxima sont atteints avec une huile obtenue sur chlorure de zinc et avec la même huile hydrogénée. En effet on obtient dans ces conditions, pour un seul cracking, 62 à 65 % de carbures totaux, contenant 59 à 68 % d'essence légère (soit 30 à 35 % de la colophane), pour la première huile.

L'huile hydrogénée donne 71 % de carbures totaux, contenant 67,6 % d'essence légère (soit 38,5 % de la colophane).

Ces résultats sont améliorés, considérablement, par un

cracking supplémentaire des fractions bouillant au-dessus de 200° . On a alors, pour les deux crackings, un rendement en essence légère de 45 à 52 % (soit 36 à 41,6 % de la colophane), pour une huile obtenue sur chlorure de zinc. Pour l'huile hydrogénée le rendement en essence légère est de 56,5 % (soit 45,2 % de la colophane). Ce sont les rendements pratiques, quant aux rendements théoriques ils seront respectivement (voir le tableau p. 35) de 40 à 46,3 % dans le premier cas et de 50,3 % dans le deuxième cas, par rapport à la colophane initiale. Quelle que soit l'huile de départ on obtient, toujours, plus de carbures hydraromatiques saturés (hexahydroaromatiques plus ou moins ramifiés) que de carbures aromatiques.

Dans le premier cas l'essence de cracking (fr. 20° - 200°) contient un mélange de 71 % de carbures saturés et de 29 % de carbures non saturés et aromatiques.

La détermination de l'indice d'octane, effectuée sur deux échantillons de l'essence 20° - 200° , a fourni des valeurs 85 et 90.

4^o Nous avons essayé la déshydrogénation : soit de carbures saturés, le taux de déshydrogénation est alors de 30 % ; soit du mélange primitif, le taux de déshydrogénation dans ce cas est beaucoup plus faible.

Les caractéristiques de cette essence (fr. 20° - 200°) prouvent qu'elle peut être utilisée comme carburant. La plupart des carbures de cette essence se trouvent dans les pétroles naturels de diverses provenances. Par suite de la présence, en quantité importante, de composés cyclaniques l'essence, contenant les dits composés, doit acquérir à un certain degré les propriétés antidétonantes recherchées pour les essences à moteurs.

Les gaz de la décarboxylation de la colophane, mélange de CO, CO₂, CH²ⁿ⁺², CⁿH²ⁿ et H², qui ont un pouvoir calo-

rifique d'environ 6500 à 7000 calories peuvent être utilisés comme combustible.

Les gaz de cracking des huiles de résine (5 à 10 %), mélange de propane, de butane et d'isobutane pourraient avantageusement être utilisés pour le chauffage ménager ou les moteurs.

Les fractions bouillant au-dessus de 200° peuvent soit être utilisées comme solvants, soit être hydrogénées ou craquées : on aurait, dans ce cas, un supplément en carbures légers. Les fractions lourdes du deuxième cracking (passant entre 200° et 290°) pourraient, également ; servir comme carburant dans les moteurs Diesel.

En conclusion nous voulons souligner l'intérêt général que présente le cracking des huiles de résine spéciales, tant au point de vue de facilité de cracking qui s'effectue à basse température qu'au point de vue des rendements en fractions légères, de ses constituants et des propriétés particulières de cette essence. Mais il ne semble pas qu'on puisse obtenir par cette voie des proportions satisfaisantes de constituants benzéniques.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	7

PREMIÈRE PARTIE

Généralités et Historique.

CHAPITRE I

<i>Généralités sur le cracking</i>	11
1° Cracking simple.....	11
2° Cracking catalytique.....	12
<i>L'effet sur les molécules organiques du chlorure d'aluminium</i>	
a) Réactions de scission.....	13
b) Réactions de transposition.....	14
c) Réactions de déshydrogénation.....	15
d) Réactions de polymérisation.....	16
e) Réactions de condensations.....	17
f) Réactions particulières.....	17

CHAPITRE II

<i>Bibliographie</i>	
a) Cracking de la colophane et des huiles de résine.....	19
b) Cracking des produits résineux en présence de chlorure d'aluminium.....	22

DEUXIEME PARTIE

Les huiles de résine.

CHAPITRE I

I. <i>Les constituants des colophanes</i>	25
II. <i>Généralités sur les huiles de résine</i>	27
Décarboxylation de la colophane par simple action de la chaleur.....	
Historique.....	27

Composition des huiles de résine :

a) eau acide.....	28
b) essence vivè.....	29
c) huile de résine.....	29
Préparation industrielle des huiles de résine.....	30

CHAPITRE II

<i>Décarboxylation de la colophane en présence de catalyseurs.....</i>	32
Historique.....	33
Décarboxylation de la colophane en présence de chlorure de zinc.....	33
Conditions de la décarboxylation.....	34
a) Rendements en huiles de résine.....	35
Décarboxylation de la colophane en présence d'anhydride phosphorique.....	37
b) Etude des gaz de la décarboxylation de la colophane..	38
Mécanisme de la décarboxylation de la colophane...	43
c) Décarboxylation de quelques acides avec chlorure de zinc.....	45
d) Autres hypothèses sur le mécanisme de la décarboxylation.....	46

CHAPITRE III

<i>Hydrogénation des huiles de résine.....</i>	50
Viscosités des huiles de résine.....	53

TROISIÈME PARTIE

Cracking des huiles de résine.

CHAPITRE I

a) Essai préliminaire de craking sur l'oxyde de zinc et l'oxyde de molybdène.....	56
b) Cracking des huiles de résine sur le chlorure d'aluminium.....	
1° Appareil employé.....	57
2° Marche de l'opération.....	57
3° Quantité de catalyseur.....	58
4° Caractéristiques des huiles employées	59
5° Distillation des carbures de cracking.....	59

CHAPITRE II

Résultats de cracking.

1 ^o Cracking sur chlorure d'aluminium avec l'acide chlorhydrique.	61
2 ^o Cracking sur chlorure d'aluminium sans l'acide chlorhydrique...	62
3 ^o Cracking de l'huile sur chlorure ferrique anhydre.....	63
4 ^o Cracking des fractions lourdes.....	64
Conclusions.....	65

CHAPITRE III

Etude de produits obtenus.

A) Hydrocarbures gazeux.....	66
B) Hydrocarbures liquides.....	67
1 ^o Distillation des carbures de cracking.....	68
Caractéristiques des essences.....	69

CHAPITRE IV

Analyse de produits liquides.

Méthodes d'analyses des hydrocarbures liquides.....	71
1 ^o Spectrographie Raman.....	71
2 ^o Analyse chimique de divers groupes d'hydrocarbures.....	74
Analyse de divers hydrocarbures dans les produits rectifiés.....	77
Identification des hydrocarbures liquides par la spectrographie.....	79

CHAPITRE V

<i>Essais de déshydrogénation de carbures saturés.....</i>	<i>83</i>
C) Etude des hydrocarbures provenant du cracking des fractions lourdes.....	86
D) Etude du résidu charbonneux.....	87
Interprétation des résultats.....	88
Conclusions générales.....	91
Table des matières.....	95
Deuxième thèse : Les spectrographes à grande luminosité.....	99

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Les Spectrographes à grande luminosité.

Vu et approuvé :

Paris, le 18 février 1941.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

CARCOPINO.

